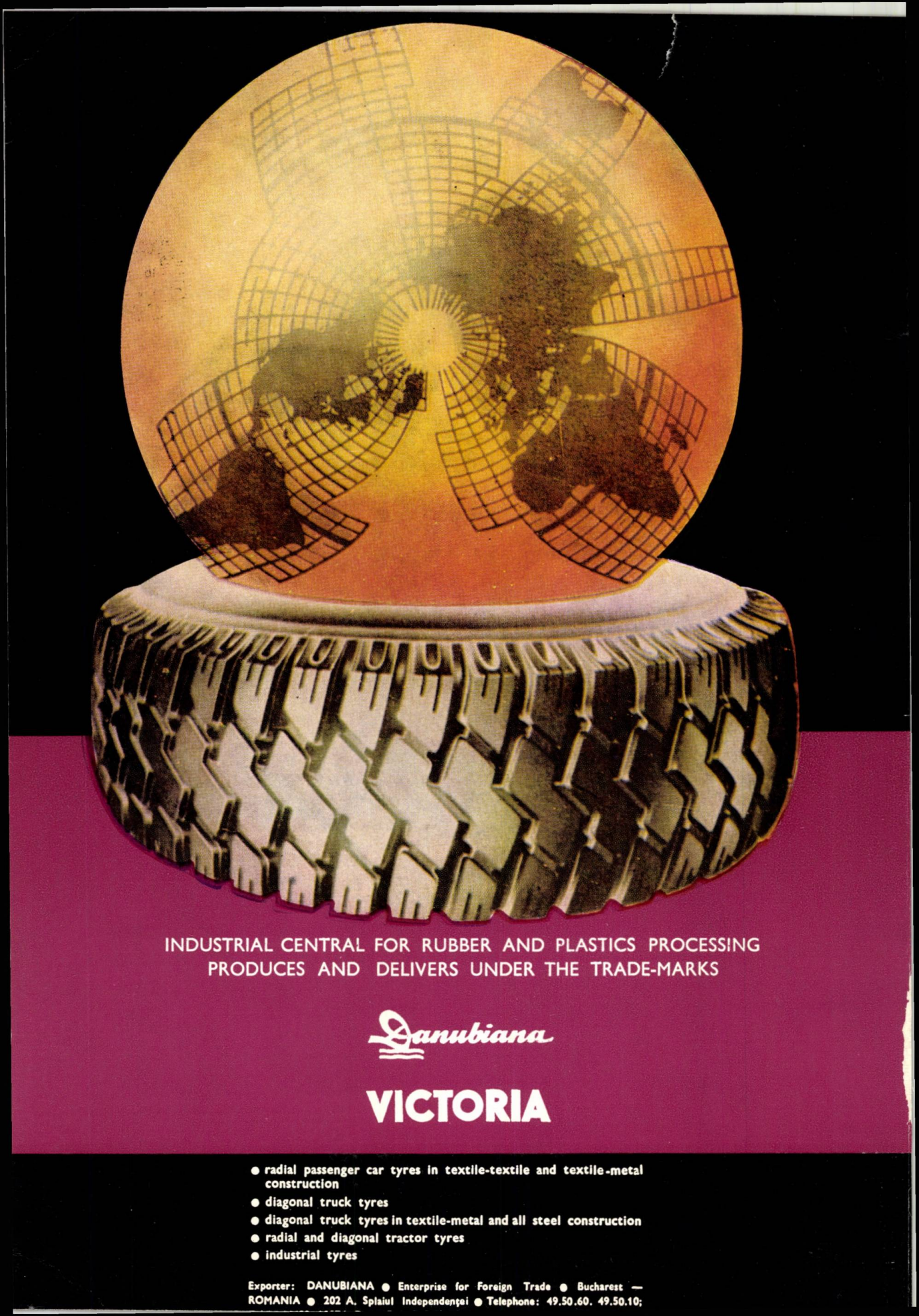
E1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

iulie 1984
vol. 35 pag. 577—664
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (7) 577—664 (1984)

7



INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A, Splaiul Independenței ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10;

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

MUZEUL ORAŞULUI ZALĂU
1683

iulie 1984
vol. 35 pag. 577—664
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (7) 577—664 (1984)

7

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).

FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMILIAN GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÎRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

G. GHERASIM, M. SAVA, S. PECINCU, G. MANDRIC, G. RĂCARU şi M. BRUMĂ
Compuşi maleinimidici. III. Aplicaţiile practice ale compuşilor maleinimidici 581

M. ALBU, R. DIMITRIU şi F. CUIBAN
Influenţa *n*-parafinelor superioare asupra pirolizei etanului şi a propanului 586

C. ONISCU, E. HOROBA, V. VELICHE şi C. NISTOR
Studiul cinetic al procesului de esterificare a acizilor fenoxi-γ-butirici cu alcool etilic 591

C. I. CHIRIAC
Sinteze de anhidride ale acizilor carboxilici aromatici la temperaturi joase 593

I. PREJMEREANU şi C. V. CULIC
Stabilitatea fotochimică a albitorilor optici de tip stilbentriazinic 595

A. CĂLUŞARU şi C. VOLANSCHI
Expresia matematică nenumerică a structurii şi reacţiilor chimice. II. Operatori matriceali de reacţie şi metrica chimică 598

R. VASILIU, N. CIUREANU şi G. JUNCU
Anozi sinterizaţi pe bază de oxizi de titan, utilizabili la electroliza clorurilor alcaline 606

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, M. DINCULESCU şi M. BICHER
Pirofosfatul acid de sodiu. I. Obţinere 609

C. CALISTRU, S. PETRESCU, C. LEONTE şi A. SZÉP
Studiul echilibrului procesului de salefiere cu amoniac a soluţiilor corespunzătoare sistemului $(NH_4)_2SO_4$—NH_4Cl—H_2O 613

S. POPOIU, A. RUSSU, E. POP, M. MĂNOIU şi G. POSSA
Studiul purificării aluminei bayerit obţinută din aluminat de sodiu 616

V. NICU şi R. Z. TUDOSE
Transfer de masă cu reacţie chimică necatalitică în sisteme solid-fluid. IV. Sensibilitatea modelului eterogen 620

A. VELNICERIU, I. GRIGORIU, G. DEIXNER, I. ENCULESCU şi A. ŞTEFĂNESCU
Tehnologii neconvenţionale în industria chimică. III 625

O. RADOVICI, E. BĂRBULESCU şi E. ROMAN
Acţiunea unor cloruri de N-alchilpiridiniu asupra coroziunii oţelului carbon în soluţie de H_2SO_4 1N 628

G. SĂLCUDEAN
Utilizarea microscopului electronic în scopul punerii la punct şi al verificării aplicabilităţii metodei turbulenţei la determinarea dimensiunii particulelor emulsiilor MEDACRIL 632

D. OPRESCU şi M. OPRESCU
Determinarea cantitativă a catalizatorului aminic din Niax Catalyst A-1, produs utilizat la fabricaţia spumelor poliuretanice flexibile pe bază de polieter convenţional 634

D. G. MANCAŞ
Analiza gaz-cromatografică a vitaminei E acetat din premixuri utilizate în alimentaţia animalelor 637

SCURTE COMUNICĂRI

A. NACU şi D. BÎLBĂ
Determinarea nichelului din aliaje magnetice prin separare substoichiometrică şi spectrometrie de absorbţie atomică 640

● **Brevete 585, 605, 631, 650** ● **Cronică 580** ● **Documentare 651** ● **Noutăţi pe meridiane 642**
● **Recenzii 594, 597, 612, 619, 636, 639, 641, 662**

Coperta: Combinatul de Îngrăşăminte Chimice „AZOMUREŞ" — Tg.-Mureş. Vedere parţială.

CONTENTS

G. GHERASIM, M. SAVA, S. PECINCU, G. MANDRIC, G. RĂCARU, M. BRUMĂ
Maleinimidic Compounds. III. Practical Applications of the Maleinimidic Compounds 581

M. ALBU, R. DIMITRIU, F. CUIBAN
Influence of High *n*-paraffins on the Pyrolysis of Ethane and Propane 586

C. ONISCU, E. HOROBA, V. VELICHE, C. NISTOR
Kinetic Study of the Esterification Process of Phenoxy-γ-butyric Acids with Ethylic Alcohol 591

C. I. CHIRIAC
Syntheses of Aromatic Carboxylic Acids Anhydrides at Low Temperatures 593

I. PREJMEREANU, C. V. CULIC
Photochemical Stability of the Stilbentriazinic Type Optical Bleaching Agents 595

A. CĂLUŞARU, C. VOLANSCHI
Nonnumerical Mathematical Expression of the Chemical Reactions Structure. II. Reaction Matrix Operators and Chemical Metrics 598

R. VASILIU, N. CIUREANU, G. JUNCU
Sintered Anodes Based on Titanium Oxides Used for Alkali-chloride Electrolysis 606

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, M. DINCULESCU, M. BICHER
Sodium Acid Pirophosphate. I. Manufacturing 609

C. CALISTRU, S. PETRESCU, C. LEONTE, A. SZÉP
Equilibrium of the Ammonia Salefiation Process of the Solutions Corresponding to the System $(NH_4)_2SO_4$—NH_4Cl—H_2O 613

S. POPOIU, A. RUSSU, E. POP, M. MĂNOIU, G. POSSA
Study on the Purification of the Bayerit Type Alumina Obtained from Sodium Aluminate 616

V. NICU, R. Z. TUDOSE
Mass Transfer with Noncatalytic Chemical Reaction in Solid-fluid Systems. IV. Sensibility of the Heterogeneous Model 620

A. VELNICERIU, I. GRIGORIU, G. DEIXNER, I. ENCULESCU, A. ŞTEFĂNESCU
Nonconventional Technologies in the Chemical Industry. II. Nonconventional Products 625

O. RADOVICI, E. BĂRBULESCU, E. ROMAN
Influence of Some N-alkyl Pyridinium Chlorides on Carbon Steel Corrosion in H_2SO_4 1N Solutions 628

G. SĂLCUDEAN
Use of Electronic Microscope to the Perfecting and Checking of the Turbulence Method Applied to the Determination of the MEDACRIL Emulsions Particle Size 632

D. OPRESCU, M. OPRESCU
Quantitative Determination of the Aminic Catalyst from Niax Catalyst A-1, a Product Used in the Manufacturing of Flexible Polyurethane Foams Based on Conventional Polyether 634

D. G. MANCAŞ
Gas-chromatographic Analysis of Vitamine E Acetate from Premixes Used in Animal Feeding 637

BRIEF REPORTS

A. NACU, D. BÎLBĂ
Determination of Nickel from Magnetic Alloys by Substoichiometric Separation and Atomic Absorption Spectrometry 640

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Chemical Fertilizers Plant AZOMUREŞ – Tg.-Mureş. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Г. ГЕРАСИМ, М. САВА, С. ПЕЧИНКУ, Г. МАНДРИК, Г. РЭКАРУ, М. БРУМЭ
Малеинимидные соединения. III. Практическое применение малеинимидных соединений 581

М. АЛБУ, Р. ДУМИТРУ, Ф. КУЙБАН
Влияние высших *n*-парафинов на пиролизе этана и пропана 586

К. ОНИСКУ, Е. ХОРОБА, В. ВЕЛИКЕ, К. НИСТОР
Кинетическое изучение процесса этерификаци фенокси-γ-масляных кислот с этиловым спиртом 591

К. И. КИРЬЯК
Синтез ангидридов ароматических карбоксильных кислот при низких температурах 593

И. ПРЕЖМЕРЯНУ, К. В. КУЛИК
Фотохимическая устойчивость оптических отбелителей стильбентриазинового типа 595

А. КЭЛУШАРУ, К. ВОЛАНСКИ
Нечисленное математическое выражение структуры и химических реакций. II. Матричные операторы реакции и химическая метрика. 598

Р. ВАСИЛИУ, Н. ЧУРЯНУ, Г. ЖУНКУ
Синтеризованные аноды на основе окисей титана, применяемые в электролизе щелочных хлоридов 606

Р. КЭТУНЯНУ, К. БЕЖАН, Л. СТОЙКА, М. ДИНКУЛЕСКУ, М. БИКЕР
Кислый пирофосфат натрия. I. Получение 609

К. КАЛИСТРУ, С. ПЕТРЕСКУ, К. ЛЕОНТЕ, А. СЕП
Исследование равновесия процесса выщелачивания аммиаком растворов, соответстующих системе $(NH_4)_2SO_4$—NH_4Cl—H_2O 613

С. ПОПОЮ, А. РУСУ, Е. ПОП, М. МЭНОИУ, Г. ПОССА
Изучение чистки окиси алюминия Bayerit, полученногй из алюмината натрия 616

В. НИКУ, Р. З. ТУДОСЕ
Массопередача с некаталитической химической реакцией в системе твердая фаза — флюид. IV. Чувствительность гетерогенной модели 620

А. ВЕЛЬНИЧЕРЮ, И. ГРИГОРИУ, Г. ДЕЙКСНЕР, И. ЕНКУЛЕСКУ А. ШТЕФЭНЕСКУ
Неконвенциональные технологии в химической промышленности. Неконвенциональные продукты 625

О. РАДОВИЧ, Е. БЭРБУЛЕСКУ, Е. РОМАН
Действие некоторых хлоридов N-алкилпиридиния на коррозию углеродистой стали в I Н растворе H_2SO_4 628

Г. СЭЛКУДЯН
Применение электронного микроскопа для разработки и проверки метода турбулентности для определения размеров частиц эмульсий МЕДАКРИЛ 632

Д. ОПРЕСКУ, М. ОПРЕСКУ
Количественное определение аминного катализатора в Niax Catalyst A-1, применяемом в производстве мягких полиуретановых пен на основе конвенционального полиэфира 634

Д. МАНКАШ
Газхроматографический анализ витамина Е ацетата из смесей, использующихся в кормлении животных 637

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. НАКУ, Д. БЫЛБЭ
Определение никеля в магнитных сплавах путем подстехиометрического разделения и спектрометрии атомной абсорбции 640

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Обложка: Комбинат химических удобрений „АЗОМУРЕШ" — Тг.-Муреш. Частичный вид

INHALT

G. GHERASIM, M. SAVA, S. PECINCU, G. MANDRIC, G. RĂCARU, M. BRUMĂ
Maleinimidverbindungen. III. Praktische Anwendungen der Maleinimidverbindungen 581

M. ALBU, R. DIMITRIU, F. CUIBAN
Einfluss der hochwertigen *n*-Paraffine auf die Pyrolyse des Äthants und des Propans 586

C. ONISCU, E. HOROBA, A. VELICHE, C. NISTOR
Kinetische Untersuchung des Esterifizierungsprozesses der Phenoxy-—γ— butirsäuren mit Äthylalkohol 591

C. I. CHIRIAC
Synthese der aromatischen Carboxylsäureanhidride bei tiefen Temperaturen 593

I. PREJMEREANU, C. V. CULIC
Photochemische Stabilität der optischen Aufheller von stilbentriazinischem Typ 595

A. CĂLUȘARU, C. VOLANSCHI
Mathematischer nichtnummerischer Ausdruck der Struktur und der chemischen Reaktionen. II. Matrixoperatoren der Reaktion und chemische Metrik 598

R. VASILIU, N. CIUREANU, G. JUNCU
Auf Basis von Titanoxyden sinterisierte, zur Elektrolyse der Alkalichloride verwendete Anoden 606

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, M. DINCULESCU, M. BICHER
Natriumsäurepyrophosphat. I. Herstellung 609

C. CALISTRU, S. PETRESCU, C. LEONTE, A. SZÉP
Untersuchung des Gleichgewichts des Aussalzungsprozesses mit Ammoniak der Lösungen entsprechend dem System $(NH_4)_2SO_4$—NH_4Cl—H_2O 613

S. POPOIU, A. RUSSU, E. POP, M. MĂNOIU, G. POSSA
Untersuchung der Reinigung der Bayerit-Tonerde, hergestellt aus Natriumaluminat 616

V. NICU, R. Z. TUDOSE
Masseübertragung mit chemischer nichtkathalytischer Reaktion in den Feststoff-Flüssigkeit-Systemen. IV. Die Empfindlichkeit des heterogenen Modells 620

A. VELNICERIU, I. GRIGORIU, G. DEIXNER, I. ENCULESCU, A. ȘTEFĂNESCU
Nichtkonventionelle Technologien in der chemischen Industrie. Nichtkonventionelle Produkte 625

O. RADOVICI, E. BĂRBULESCU, E. ROMAN
Einfluss einiger N-Alkylpyridiniumchloride auf die Korrosion des Carbonstahls in einer NH_2SO_4 1N-Lösung 628

G. SĂLCUDEAN
Verwendung des Elektronenmikroskops zur Verbesserung und Anwendung der Turbulenzmethode zur Bestimmung der Teilchengrössen in den MEDACRIL-Lösungen 632

D. OPRESCU, M. OPRESCU
Quantitative Bestimmung des Aminkathalysators aus Niax Catalyst A-1, verwendet zur Herstellung der weichen Polyurethanschäume auf Basis von konventionellem Polyäther 634

D. G. MANCAȘ
Gaschromatographische Analyse des Vitamins E Azetat aus im Tierfutter zugegebenen Prämixuren 637

KURZBERICHTE

A. NACU, D. BÎLBA
Bestimmung des Nickels aus den magnetischen Legierungen durch unterstochiometrische Trennung und atomische Absorptionsspektrometrie 640

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das Kombinat für chemische Düngemittel „AZOMUREȘ" — Tg.-Mureș. Teilansicht

SOMMAIRE

G. GHERASIM, M. SAVA, S. PECINCU, G. MANDRIC, G. RĂCARU, M. BRUMĂ
Composés maléinimidiques. III. Applications pratiques des composés maléinimidiques 581

M. ALBU, R. DIMITRIU, F. CUIBAN
Influence des *n*-paraffines supérieures sur la pyrolyse de l'éthane et du propane 586

C. ONISCU, E. HOROBA, V. VELICHE, C. NISTOR
Etude cinétique du processus d'estérification des acides phénoxy — γ — butiriques à alcool éthylique 591

C. I. CHIRIAC
Synthèses d'anhydrydes des acides carboxyliques aromatiques à températures basses 593

I. PREJMEREANU, C. V. CULIC
Stabilité photochimique des agents de blanchiment optiques de type stylbentriaziniques 595

A. CĂLUȘARU, C. VOLANSCHI
Expression mathématique nonnumérique de la structure et des réactions chimiques. II. Opérateurs matriciels de réaction et la métrique chimique 598

R. VASILIU, N. CIUREANU, G. JUNCU
Anodes synthérisés à base d'oxydes de titane, utilisables à l'électrolyse des chlorures alcalines 606

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, M. DINCULESCU, M. BISCHER
Pyrophosphate acide de sodium. I. Obtention 609

C. CALISTRU, S. PETRESCU, C. LEONTE, A SZÉP
Recherche de l'équilibre du processus de salification à ammoniac des solutions correspondantes au système $(NH_4)_2SO_4$—NH_4Cl—H_2O 613

S. POPOIU, A. RUSSU, E. POP, M. MĂNOIU, G. POSSA
Etude de la purification de l'alumine bayerit obtenue de l'aluminat de sodium 616

V. NICU, R. Z. TUDOSE
Transfert de masse à réaction chimique noncatalytique dans les systèmes solide-fluide. IV. Sensibilité du modèle hétérogène 620

A. VELNICERIU, I. GRIGORIU, G. DEIXNER, I. ENCULESCU, A. ȘTEFĂNESCU
Technologies nonconventionelles dans l'industrie chimique Produits nonconventionnels 625

O. RADOVICI, E. BĂRBULESCU, E. ROMAN
Action de quelques chlorures de N-alkylpyridinium sur la corrosion de l'acier carbone en solution de NH_2SO_4 1N 628

G. SĂLCUDEAN
Utilisation du microscope électronique dans le but de la mise au point et de la vérification de l'applicabilité de la méthode de la turbulence à la détermination de la dimension des particules des emulsions MEDACRIL 632

D. OPRESCU, M. OPRESCU
Détermination quantitative du catalyseur aminique en Niax Catalyst A-1, produit utilisé à la fabrication des mousses polyuréthaniques flexibles à base de polyether conventionnel 634

D. G. MANCAȘ
Analyse gaz-chromatographique de la vitamine E acétate des premixures utilisés dans l'alimentation des animaux 637

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. NACU, D. BÎLBĂ
Détermination du nickel des alliages magnétiques par séparation substoéquiométrique et par spectrométrie d'absorption atomique 640

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.
Couverture: Combinat d'Engrais Chimiques „AZOMUREȘ" — Tg.-Mureș. Vue partielle

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a analizat, cu cadre de conducere și specialiști din industria chimică, probleme fundamentale ale ridicării eficienței întregii activități

După cum este cunoscut, în zilele de 15 și 16 iunie a.c., tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România a analizat, la Complexul expozițional din Piața Scînteii, modul cum se acționează pentru îmbunătățirea calității tuturor produselor și creșterea competitivității lor pe piața externă, reducerea consumurilor de materii prime, combustibili și energie, ridicarea continuă a eficienței economice în întreaga activitate.

Secretarul general al partidului a fost însoțit de tovarășa Elena Ceaușescu, de tovarășii Constantin Dăscălescu, Ștefan Birlea, Ion Ursu, Richard Winter, Silviu Curticeanu, Ion M. Nicolae.

În acest cadru, secretarului general i-au fost prezentate de către ministrul industriei chimice, Gheorghe Dinu, rezultatele obținute în diminuarea consumurilor, creșterea productivității muncii, valorificarea materialelor refolosibile, diversificarea producției și reducerea importurilor.

A fost scos în evidență aportul deosebit al cercetării românești, în special al celei chimice, la dezvoltarea și modernizarea acestei importante ramuri a economiei naționale, contribuția remarcabilă a Institutului Central de Chimie, aflat sub directa conducere și îndrumare a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, președintele Consiliului științific al acestei unități etalon a cercetării noastre științifice. Specialiștii din unitățile componente ale institutului au realizat în 1983 peste 1 300 de produse și sortimente, asigurîndu-se diminuarea efortului valutar al țării, au elaborat un mare număr de tehnologii vizînd reducerea consumurilor de materii prime, combustibili și energie, procedee de recuperare a materialelor refolosibile, au soluționat diverse alte probleme deosebit de importante pentru producția industriei chimice.

Relevîndu-se preocupările muncitorilor și specialiștilor din industria chimică, s-a subliniat că prin reproiectarea și folosirea unor noi tehnologii, la marea majoritate a produselor din materiale plastice grosimea a fost redusă, față de 1980, cu pînă la 50%, iar greutatea s-a micșorat cu pînă la 30%. La articolele tehnice din cauciuc a fost diminuată greutatea cu pînă la 35%, iar la anvelope în medie cu 10%, în condițiile menținerii caracteristicilor tehnico-funcționale ale acestor produse. În prezent, dintr-o tonă de materie primă, se produc în plus 14 anvelope pentru turisme. În industria firelor și fibrelor chimice, dintr-un kilogram de materie primă se obține un fir de circa 8 ori mai lung față de acum trei ani.

Analiza modului de îndeplinire a normelor de consum, indicate cu prilejul întîlnirii de lucru din 1983 a secretarului general al partidului cu cadre de conducere și specialiști din industria chimică a scos în evidență faptul că la majoritatea produselor normele se situează la nivelul prevăzut în program, la unele chiar mai reduse, dar mai există încă produse — îndeosebi în industria anorganică — unde consumurile se mențin ridicate.

Secretarul general al partidului, apreciind activitatea desfășurată în această direcție, a cerut conducerii ministerului, centralelor industriale, specialiștilor, să găsească posibilități ca în cel mai scurt timp toate produsele industriei chimice să se încadreze în normele elaborate, pentru reducerea în continuare a consumurilor. La definitivarea normelor de consum, a arătat tovarășul Nicolae Ceaușescu, trebuie să se țină cont de rezultatele obținute pe plan mondial. S-a cerut, de asemenea, să se acționeze cu fermitate, pentru întărirea ordinii și disciplinei în toate unitățile, pentru asigurarea funcționării instalațiilor la capacitățile prevăzute în proiecte.

Tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a arătat că prin posibilitățile create și existența unui important și valoros număr de specialiști, cercetarea chimică trebuie și poate să contribuie, într-o mai mare măsură, la reducerea în continuare a consumurilor de materii prime, materiale, combustibili și energie, la progresul industriei noastre chimice.

A fost analizat programul privind intensificarea recuperării și valorificării materialelor refolosibile. În acest domeniu, sarcinile stabilite de Conferința Națională a partidului și indicațiile tovarășului Nicolae Ceaușescu au fost înfăptuite. Valoarea produselor recuperate și refolosibile din trimestrul I al acestui an este egală cu cea din întreg anul 1980, azi fiind recuperate peste 90 de produse, unele reprezentînd valoroase materii prime. Remarcînd aceste rezultate, secretarul general al partidului a arătat că în chimie mai sînt însemnate rezerve, îndeosebi în industria materialelor plastice, și trebuie acționat pentru înfăptuirea integrală a prevederilor privind recuperarea resurselor energetice.

O bună impresie au făcut rezultatele înregistrate în domeniul asimilării și recondiționării pieselor de schimb. Ca urmare a îmbunătățirii activității în această direcție, la nivelul acestui an circa 35% din necesarul de piese de schimb al industriei chimice este acoperit prin recondiționări.

Examinarea programului de creștere mai accentuată a productivității muncii în actualul cincinal a pus în evidență realizările obținute — un spor de 7,7% în trimestrul I al acestui an față de media în 1983, precum și disponibilități de creștere a acestui indicator.

Au fost prezentate apoi programele de măsuri la nivelul centralelor industriale, numeroase produse noi cu caracteristici superioare realizate cu consumuri de materii prime și energetice reduse, precum și o serie de tehnologii moderne de înaltă productivitate și eficiență economică, elaborate de specialiști din unitățile industriale precum și de cei din cercetare și proiectare.

Secretarul general al partidului a indicat factorilor de răspundere să termine într-un timp cît mai scurt lucrările de investiții și în primul rînd la instalațiile menite să contribuie la modernizarea unor capacități existente, la ridicarea gradului de valorificare a materiilor prime. De asemenea, s-a cerut să se depună eforturi pentru dezvoltarea și îmbunătățirea activității industriei de cosmetice și medicamente pe baza materiilor prime indigene, prin valorificarea florei din țara noastră.

Adresînd felicitări pentru rezultatele obținute, secretarul general al partidului a arătat că este necesar să se acționeze în continuare în vederea sporirii eficienței întregii industrii chimice pe baza diminuării consumurilor, a valorificării superioare a materiilor prime și materialelor, creșterii calității produselor, ridicării permanente a productivității muncii.

La încheierea acestei analize, ministrul industriei chimice, specialiștii, toți cei prezenți au mulțumit tovarășului Nicolae Ceaușescu pentru indicațiile și orientările date și cu acest prilej, asigurîndu-l că vor acționa cu fermitate în vederea transpunerii lor în practică. Ei au exprimat, astfel, hotărîrea colectivelor de muncă din industria chimică de a depune eforturi susținute, alături de oamenii muncii din întreaga economie, pentru realizarea exemplară a prevederilor de plan pe acest an jubiliar și pe întregul cincinal.

GEORGETA GHERASIM
MITICĂ SAVA
SILVIA PECINCU
GHEORGHE MANDRIC
GETA RĂCARU
MARIA BRUMĂ

Compuși maleinimidici.
III. Aplicațiile practice ale compușilor maleinimidici

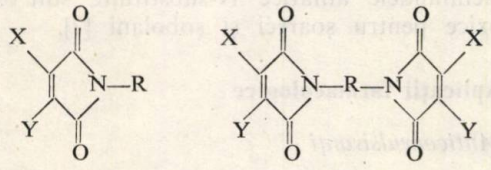
C.Z.: 678.675'44:678.06

Partea a treia din această serie prezintă aplicațiile practice ale compușilor malein- și bismaleinimidici, la zi. Pe lîngă folosirea acestor substanțe ca monomeri sau comonomeri în reacții de polimerizare ele dovedesc reale posibilități de aplicare în afara domeniului macromolecular, ca: adaosuri detergente și de autolubrifiere, agenți de reticulare a diferitelor tipuri de polimeri și cauciucuri, precum și în domeniul industrial, biologic, farmacologic și al chimiei analitice.

The third part of this series presents up to date applications of malein- and bismaleinimide compounds. Apart from using these substances as monomers or comonomers in polymerization reactions, they can also prove worthwhile for their possible applications outside the macromolecular fields, such as detergent and lubricating oil additives, as crosslinking agents of different types of polymers and rubbers, as well as of a wide and varied field of industrial, biological, pharmacological and analytical chemistry.

В третьей части этой серии описывается практическое применение малеин- и бисмалеинимидных соединений. Кроме их применения в качестве мономеров или сомономеров в реакциях полимеризации, возможно применение в таких областях как : поверхностноактивные и самозатухающие добавки, агенты сшивания различных полимеров и каучуков, а также в промышленности, биологии, фармацевтике и аналитической химии.

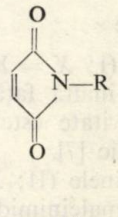
Compușii maleinimidici (I) și (II) au aplicații practice în cele mai diverse domenii de activitate, de la chimia analitică la sinteze organice, de la farmacie la biologie, de la agricultură la industria aerospațială. Avîndu-se în vedere importanța deosebită a acestei clase de combinații, vor fi trecute în revistă principalele domenii de utilizare a maleinși bismaleinimidelor, parte dintre ele fiind amintite în lucrările anterioare [1, 2].



(I) (II)

I. Aplicații în chimia analitică

N-Fenilmaleinimida (IIIa) este utilizată la analiza cisteinei, prin metoda cromatografiei pe hîrtie [3]. Spotul compact ce se obține se datorește compusului de adiție corespunzător. Detecția combinațiilor sulfhidrice din sursele biologice, naturale sau experimentale se efectuează cu ajutorul N-etilmaleinimidei (IIIb) [4]. Acest compus imidic a fost folosit și în studiul proprietăților conformaționale ale ribozomilor din proteine [5].



(III)

a : R = C_6H_5

b : R = C_2H_5

Foarte recent, s-a descoperit un nou test histochimic de culoare pentru caracterizarea distribuției grupelor SH și SS din cancerul epidermic uman, reactivul utilizat fiind N-(7-dimetil-amino-4-metilcumarinil)maleinimida [6].

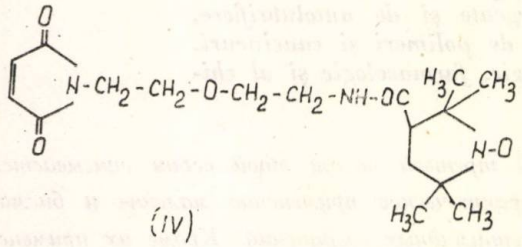
Dr. chim. GEORGETA GHERASIM, ing. MITICĂ SAVA, ing. SILVIA PECINCU, dr. chim. GHEORGHE MANDRIC, chim. GETA RĂCARU și dr. chim. MARIA BRUMĂ, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

II. Aplicații biologice

1. Regulatori ai vitezei proceselor fiziologice

Studiindu-se influența N-etilmaleinimidei (IIIb) asupra unor componente active din organele animale, s-a constatat că această imidă inhibă acetilarea reductivă a acidului lipoic, proces catalizat de dehidrogenaza piruvică din tuberculoza B [7]; provoacă un fenomen de inhibare a permeabilității glucozei prin membranele celulelor corpului uman [7] și determină o descreștere a vitezei de transport al ionilor de potasiu [8], calciu [9], sodiu [10], din ficatul sau rinichii de șoarece.

Maleinimida (I; $X = Y = R = H$) modifică transportul zaharozei în timpul contracției musculare a șobolanilor [11].



(IV)

În cercetările efectuate pe membranele de retină ale bovinelor, s-a observat o interacțiune puternică între rodopsinele și fosfolipidele activate cu maleinimida (IV) [12].

2. Pesticide

a. Erbicide

Derivații maleinimidici (I; $X = Y = R = H$, halogen, OH, SH, grupe alifatice, cicloalifatice, heterociclice diferit substituite) sînt utilizați ca erbicide, provocînd un proces de inhibare de peste 70% [13].

b. Bactericide

Imidele nesaturate (I; $X = Y = R = H$) și (IIIb) prezintă o activitate înaltă față de bacteria Gram-negativ. Această activitate este distrusă prin adăugarea acidului tioacetic [7].

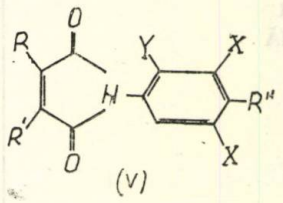
Bismaleinimidobetainele (II; $X = Z^+$, $Y = O^-$) [2] și N-(2-metil-1-naftil)maleinimida [14, 15] sînt folosite ca bactericide, pentru protecția polimerilor sintetici, a bumbacului și a lemnului.

c. Fungicide

Cercetările efectuate asupra unui număr foarte mare de combinații maleinimidice (I) au evidențiat însușirile lor distructive asupra unor ciuperci apărute pe plante. Printre fungicidele studiate se numără: N-fenilmaleinimidele și N-triclormetil(tio)maleinimidele [7], N-(2-metil-1-naftil)maleinimida [14, 15] și maleinimidele aromatice sau alifatice halogenate (I; $X = Y = Cl$) [16].

d. Microbiocide

Bismaleinimidobetainele N,N'-disubstituite [2] și maleinimidele aromatice (V; $R = H$; $R' = H$; CH_3, Cl, C_6H_5; $R'' = H$, Cl, CH_3; $X = Br$, Cl, I; $Y = CH_3$, C_2H_5, Cl) [17] au fost utilizate ca microbiocide, datorită efectului lor față de *Pericularia oriysae*, *Cochliobolus miyabeamus* și față de alte tipuri de microorganisme.



(V)

e. Agenți antivegetativi

N-Etilmaleinimida (IIIb) [7] și maleinimidele (V; $R = R' = H$, F, Cl, Br, I; $X = Y = R'' = H$, F, Cl, Br, I, NO_2, OH, COOH, C_6H_5, C_6H_5NH, SO_3H, CH_3CONH, H_2NSO_2) [18] prezintă proprietăți antivegetative, fiind folosite ca agenți pentru împiedicarea aderenței algelor și crustaceelor la partea submersibilă a navelor.

f. Insecticide

Proprietățile insecticide ale compușilor maleinimidici (I; $X = Y = H$) și (II; $X = Y = H$) sînt cunoscute încă din anul 1949 [19]. Studiile ulterioare au adus noi contribuții în acest domeniu.

Astfel, protecția semințelor și plantelor față de insecte se efectuează cu ajutorul unor amestecuri pe bază de maleinimide N-substituite (I; $X = Y = R = C_6H_5$, Cl, CH_3) [20] sau (I; $X = Y = H$, $R = SCCl_3$, $-SCFCl_2$) [1].

N-Tolilmaleinimidele se folosesc contra țînțarilor din specia *Culicidae* [7], iar N-propilclormaleinimida este efectivă în combaterea gîndacilor de bucătărie [21]. În ultimii ani, au fost descoperite noi tipuri de insecticide din clasa derivaților maleinimidici (I) și (II) [1, 2].

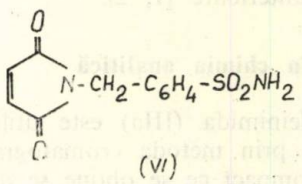
g. Rodenticide

Maleinimidele alifatice N-substituite sînt extrem de toxice pentru șoareci și șobolani [7].

III. Aplicații farmacologice

1. Anticonvulsivanți

Derivatul (VI) [22] și aductul combinației (I; $X = Y = H$, $R = C_6H_5$, $4-CH_3-C_6H_4$, 1-naftil, 2-naftil, $-CONH_2$) cu amine alifatice sau cicloalifatice, primare sau secundare [23], au fost testați ca agenți anticonvulsivanți.



(VI)

2. Agenți hipotensivi

Aductul maleinimidei (I; $X = Y = R = H$) cu acidul levopimaric și derivații săi sînt agenți hipo-

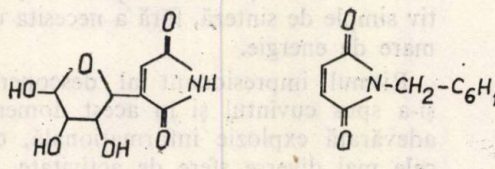
tensivi şi posedă activitate dilatatorie coronariană [7].

3. Anestezici

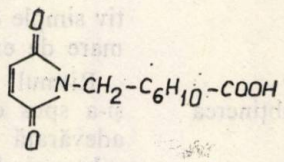
N-(2-Dietilaminoetil)difenilmaleinimida şi derivaţii săi sînt utilizaţi ca anestezici locali ai corneei, avînd toxicitate mică [7].

4. Agenţi antitumorali

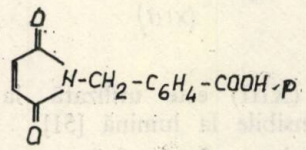
Studiile efectuate în ultimii 10 ani au reliefat acţiunea inhibitoare a unor maleinimide N-substituite faţă de unele tipuri de tumori maligne. Pentru elucidarea proceselor chimice care se produc în prezenţa acestor agenţi antitumorali, maleinimidele au fost testate pe loturi de şoareci. În acest sens, s-a găsit că maleinimida (VI) [22], shaudomicina (VII) [24], acidul N,N-maleoiltranexanic (VIII) [25], acidul 4-N,N-maleoiliminometilbenzoic (IX) [26], precum şi alte maleinimide N-substituite [4, 27] sînt efective faţă de leucemia L 1210. Au fost stabilite dozele letale pentru fiecare combinaţie, pe lotul de şoareci studiat.



(VII)



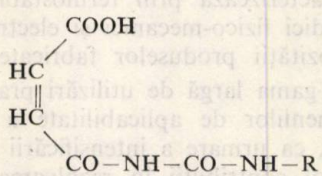
(VIII)



(IX)

5. Alte aplicaţii farmacologice

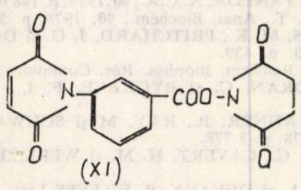
Acidul (X) are însuşirea de a micşora colesterolul din sînge [28]. Un efect asemănător îl prezintă bismaleinimidobetainele N,N'-disubstituite [2].



(X)

N-Etilmaleinimida (IIIb) se caracterizează printr-un efect radioprotector, atunci cînd este administrată pe celule de *Escherichia coli* sau *Ehrlich ascites* [29]. Teste radioimunologice au fost efectuate şi cu maleinimida (XI) [30].

m-Maleinimidobenzoil-N-hidroxisuccinimida a fost utilizată pentru prepararea de conjugaţi ai anticorpilor de asin [31].



(XI)

Copolimerii N-hidroximaleinimidei sînt folosiţi la sinteza peptidelor [32], iar reactivitatea compuşilor (I) faţă de tiolii aromatici sau alifatici prezintă utilitate în cercetările farmacologice [33]. Embriotoxicitatea cîtorva maleinimide N-substituite a fost studiată pe loturi de şoareci, stabilindu-se natura teratologică a lor [34].

IV. Aplicaţii industriale

1. Stabilizatori şi antioxidanţi

Aducţii maleinimidelor N-substituite aromatice cu tiolii sau bistiolii alifatici sînt utilizaţi la stabilizarea uleiurilor minerale [35]. N-(4-Anilinofenil)maleinimida este un antioxidant excelent al cauciucului [7], iar derivaţii (V; $R = R' = Y = H$, X = radical alifatic, $R'' = OH$), sub formă de polimeri sînt folosiţi ca agenţi antioxidanţi ai alimentelor [36].

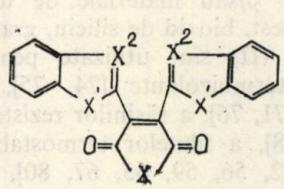
Policlorura de vinil [7, 17], poliacrilonitrilul sau copolimerii acrilici [37] şi polimerii norbornenici [38] sînt stabilizaţi faţă de căldură, în prezenţa unor mici adaosuri de combinaţii maleinimidice (I) sau (II).

2. Coloranţi ai fibrelor sintetice sau naturale

N-(*p*-Fenilazofenil)maleinimida este un colorant rapid al fibrelor lemnoase [39], 4-(Arilazo)-3-maleinimido-N,N-dimetilanilinele roşii copolimerizează cu stirenul, metacrilatul de metil, acrilonitrilul şi izobutilena, conducînd la produşi puternic coloraţi [40].

Maleinimidoantrachinona [41] şi derivaţii corespunzători diclоuraţi [42] sînt consideraţi coloranţi rapizi de spălare şi de cadă pentru fibrele de bumbac, avînd nuanţe diferite.

Fibrele sintetice sînt colorate de la galben la roşu, utilizîndu-se compuşii fluorescenţi (XII; X = NH; X' = O, S, NH; X^2 = CH, CCH_3, N), prin metoda iradierii cu raze ultraviolete [43].



(XII)

3. Adaosuri la uleiuri şi combustibili

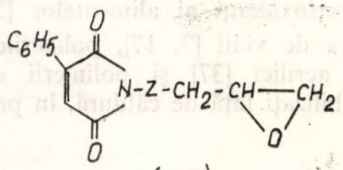
Derivaţii maleinimidici (I) sau (II), adăugaţi la uleiurile minerale [2, 44] sau la combustibilii motoa-

relor Diesel [45], le îmbunătăţesc proprietăţile anticorosive şi detergente.

4. Agenţi de imprimare şi fotografici

Bismaleinimidele (II), alifatice sau aromatice, adăugate la gelatina utilizată în straturile fotografice, conferă acestor materiale permeabilitate, rezistenţă la abraziune şi la degradări în medii apoase sau alcaline [46, 47].

Au fost sintetizaţi prepolimeri amidimidici [48], esterimidici [49] sau eterimidici [50], folosindu-se drept substanţe de plecare compuşi maleinimidici diferit substituiţi. Aceşti prepolimeri dau filme fotosensibile, iar imaginea rezultată se caracterizează printr-o claritate deosebită.



(XIII)

Combinaţia (XIII) este utilizată la obţinerea unor răşini sensibile la lumină [51].

Plăci de imprimare fotografică cu rezoluţie excelentă au fost preparate fie din maleinimidele (I; $X = Y = H$, $R = -(CH_2)_n-OOCH = CH_2$) şi/sau bismaleinimidele (II; $X = Y = H$) [52], fie din copolimerii alternanţi ai anhidridei maleice trataţi cu amine primare [53].

Copolimerii (sulfofenil)maleinimidici sînt aplicaţi sub formă de straturi antistatice pe filmele fotografice, în soluţie apoasă [54]. O utilizare asemănătoare o au şi copolimerii anhidridei maleice cu hidrocarburile nesaturate, trataţi cu diferite amine substituite [55].

5. Polimeri sintetici

Datorită caracterului lor nesaturat, compuşii maleinimidici (I) şi (II) şi-au găsit nenumărate domenii de aplicabilitate sub formă de polimeri sintetici [1, 2, 7, 56—91], avînd diferite denumiri comerciale, deja amintite în referatele anterioare, alături de proprietăţile lor principale [1, 2, 56].

În amestec cu alte componente nesaturate, reactanţi nucleofili şi/sau materiale de umplutură sau ranforsare (azbest, bioxid de siliciu, grafit, cuarţ etc.), imidele (I) şi (II) sînt utilizate pentru obţinerea compozitelor termoizolante [74, 75], a adezivilor [7, 56, 59, 68, 71, 76], a răşinilor rezistente la impact [56—73, 77, 78], a filmelor termostabile [7, 79], a stratificatelor [2, 56, 59, 65, 67, 80], a izolatorilor electrici [1, 2, 7, 59, 62, 65—67, 71, 81—85], a compoziţiilor de plastifiere [7, 58, 62, 66, 68, 70, 71, 86—89], a spumelor neinflamabile [90, 91], a laminatelor, a maselor de turnare şi a maselor de presare [2, 56—73].

Proprietăţile fizico-mecanice, termice şi electrice excelente ale polimerilor sintetici pe bază de maleinşi bismaleinimide, ca şi metodele relativ simple de obţinere a monomerilor (I) şi (II) explică aplicaţiile lor practice deosebite în diferitele industrii: electronică, electrotehnică, de automobile, industria construcţiilor de maşini, aerospaţială şi nucleară.

6. Alte aplicaţii industriale

Fiind susceptibili la reacţii de adiţie, compuşii maleinimidici (I) şi (II) sînt utilizaţi la vulcanizarea polimerilor naturali şi sintetici, eliminînd folosirea sulfului [1, 2, 7, 92—97], pentru fabricarea unor compoziţii electroforetice necesare depunerilor catodice [98], la prepararea unor hîrtii anionice caracterizate printr-o putere mare de schimb [99] şi ca agenţi de emulsionare ai polimerilor vinilici [100].

V. Concluzii

În ultimele două decenii, compuşii maleinimidici s-au impus pe piaţa mondială, datorită caracteristicilor lor fizice şi chimice, precum şi metodelor relativ simple de sinteză, fără a necesita un consum prea mare de energie.

Ritmul impresionant al descoperirilor ştiinţifice şi-a spus cuvîntul şi în acest domeniu, generînd o adevărată explozie informaţională, cu implicaţii în cele mai diverse sfere de activitate. Agricultura, cu problema combaterii dăunătorilor, ştiinţele medicale, în care centrul preocupărilor îl formează tumorile maligne şi cordul, navele cosmice şi avioanele, motoarele automobilelor, maşinile electronice şi industria coloranţilor sînt numai cîteva domenii ce reclamă un consum tot mai ridicat de combinaţii maleinimidice.

Polimerii sintetici ai acestor derivaţi imidici nesaturaţi se caracterizează prin termostabilitate înaltă (clasa H), indici fizico-mecanici şi electrici excelenţi şi lipsa porozităţii produselor fabricate.

Alături de gama largă de utilizări practice, diversificarea domeniilor de aplicabilitate a compuşilor maleinimidici, ca urmare a intensificării cercetărilor, vor aduce noi contribuţii în rezolvarea unor probleme stringente ale tehnicii moderne.

Bibliografie

1. GHERASIM, M. G. şi ZUGRĂVESCU, I., Rev. Chim. (Bucureşti), **32**, nr. 11, 1981, p. 1047.
2. GHERASIM, M. G., PECINCU, S., SAVA, M., MANDRIC, GH. şi CHIRIAC, C., Rev. Chim. **35**, nr. 6, 1984, p. 487
3. EDWARD, T. şi MARTLEW, E. F., J. Chem. Soc., 1955, p. 1656.
4. SMYTH, D. O., NAGAMATSU, A. şi PRUTON, J., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 460.
5. GHOSH, N. şi MOORE, P. B., Europ. J. Biochem., **93**, 1979, p. 147; GINSBURG, T., MISKIN, R. şi ZAMIS, A., J. Mol. Biol., **79**, 1973, p. 481.
6. OGAWA, H. şi TANEDA, A., C.A., **90**, 1979, p. 148 051; YAMAMOTO, K. si SEKINO, T., Anal. Biochem., **90**, 1978, p. 300.
7. HARGREAVES, M. K., PRITCHARD, J. G. şi DAVE, H. R., Chem. Revs., **70**, 1970, p. 439.
8. DIWAN, J. J., Biochem. Biophys. Res. Commun., **50**, 1973, p. 384.
9. RAMACHANDRAN, C. şi BYGRAVE, F. L., Biochem. J., **174**, 1978, p. 613.
10. WALLIK, E., ANNER, B., RAY, M şi SCHWARTZ, A., J. Biol. Chem., **253**, 1978, p. 8 778.
11. KOLBECK, R. C., CAVERT, H. M. şi WERMERS, G. W., C.A. **77**, 1972 p. 83 794.
12. ROUSSELET, A. şi DEVAUX, P. F., FEBS Lett., **93**, 1978, p. 161.
13. * * * Brevet Belgia 869 237, 1978; C.A., **90**, 1979, p. 137 670.
14. BECKER, F. C. şi LI, J. P., Brevet S.U.A. 4141 905, 1979; C.A., **90**, 1979, p. 168 094.
15. BECKER, F. C. şi Li, J. P., Brevet R.F.G. 2 845 408, 1979; C.A., **91**, 1979, p. 20 192.

16. MOSER, H., STURM, E. şi MENASSE, R., Brevet R.F.G. 2 300 913, 1973; FORMIGONI, A., Brevet R.F.G. 2 833 253, 1979; C.A., **90**, 1979, 147 015.
17. FUJINAMI, A., OZAKI, T., YAMAMOTO, S. şi AKIBA, K., Brevet R.F.G. 1 949 435, 1970; MINIERI, P. P., Brevet S.U.A. 3 890 270, 1975.
18. MORI, K., IZAWA, T., MIZUNO, Y. şi MARSUI, S., Brevet R.F.G. 2 649 742, 1978; C.A., **88**, 1978, p. 106 871; * * * Brevet Anglia 1 533 068, 1978; C.A., **90**, p. 186 620.
19. ARNOLD, H.W. şi SEARLE, N.E., Brevet S.U.A. 2 462 835, 1949; C.A., **43**, 1949, p. 4 421.
20. DIETZ, H. I., BOMBACH, F. şi BOLLMANN, W., Brevet R.D.G. 76 643, 1970.
21. DURY, F. R., ADOLPHY, H. şi STUMMEYER, H., Brevet R.F.G. 1 146 694, 1963.
22. TAKATORI, Y. şi HASEGAWA, T., Brevet Japonia 98 960, 1978; C.A., **90**, 1979, p. 38 680.
23. LIU, K. C. şi JAN, H. J., C.A., **91**, 1979, p. 39 808.
24. WATANABE, S., J. Antibiot., **23A**, 1970, p. 313.
25. TAKATORI, Y. şi HASEGAWA, T., Brevet Japonia 135 967, 1978; C.A., **90**, 1979, p. 151 683.
26. TAKATORI, Y. şi HASEGAWA, T., Brevet Japonia 09 266, 1979; C.A., **90**, 1979, p. 203 859.
27. MIYADERA, T. şi KOSOVER, E. M., J. Med. Chem., **15**, 1972, p. 534.
28. LIU, K. C. şi SHIH, C. Y., C.A., **90**, 1979, p. 22 282.
29. KONSTANTINOVA, M. M., NEKRASOVA, J. V., GUSAREVA, E.V. şi DONTSOVA, G. D., C.A., **90**, 1979, p. 115 015.
30. LIU, F. F., ZINNECKER, M. si KATZ, D. H., C.A., **90**, 1979, p. 101724.
31. O'SULLIVAN, M. J., GNEMNI, E., MORRIS, D. şi MARKS, V., C.A., **90**, 1979, p. 70354.
32. JOHNSON, J. H., Brevet S.U.A. 3 578 641, 1971.
33. MUSTAFA, A., ASKER, W., KHATTAB, S. şi ZYED, S., J. Org. Chem. **26**, 1961, p. 787.
34. FICKENTSCHER, K. şi KOEHLER, F., C.A., **90**, 1979, p. 17 408.
35. DEXTER, M., KNELL, M. şi PETERLI, H. J., Brevet R.F.G. 2 217 357, 1972.
36. DALE, J. A. şi MCSTEVENS, Y. M., Brevet S.U.A. 4 078 091, 1978
37. RUNGE, J., Brevet R.D.G. 82 829, 1971.
38. ABE, M. şi NAGATA, M., Brevet Japonia 78 956, 1977; C.A., **87**, 1977, p. 15 295.
39. MOORE, J. E., Brevet S.U.A. 2 933 265, 1960.
40. LOKAJ, J. şi HRABAK, F., Angew. Makromol Chem., **67**, 1978, p. 1.
41. CHAMPENOIS, M. şi MARÉCHAL, E., Bull. Soc. Chim. France, **9—10**, 1975, p. 2217.
42. RANDALL, D. I. şi NICKELS, W. S., Brevet S.U.A. 3 505 351, 1970.
43. STAHLKE, K. R., Brevet R.F.G. 2 419 766, 1975.
44. HAEMMERLE, B. şi SILLION, B., Brevet Franţa 2 130 802, 1972.
45. MEHMEDBASICH, E., Brevet S.U.A. 3 715 368, 1973; C.A., **78**, 1973, p. 138 562.
46. WILLEMS, J. P. şi VRANCKEN, M. N., Brevet Belgia 579 914, 1959; RYAN, W. H., Brevet S.U.A. 3 313 625, 1967.
47. WAGNER, H. M., Brevet Anglia 994 741, 1965.
48. NOSHIRO, T., FUJII, H. şi HIKOSAKA, S., Brevete Japonia 05 298, 05299, 05 300, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 111 190, 111 191, 111 193.
49. MILEO, J. C. şi SILLION, B., Brevet Franţa 2 206 317, 1974.
50. ICHIMURA, K., OCHI, H. şi SATO, T. Brevet Japonia 96 680, 1975; C.A., **83**, 1975, p. 194 063.
51. ICHIMURA, K., WATANABE, S., OCHI, H. şi KAJIKAWA, M., Brevet Japonia 122 364, 1977; C.A., **88**, 1978, p. 62 879.
52. SUGIMOTO, T. şi YAMAGISHI, K., Brevet Japonia 12859, 1973; C.A., **78**, 1973, p. 160 513.
53. HIGUCHI, T., KOKAWA, T. şi HIRAYAMA, T., Brevet Japonia 136 290, 1977; C.A., **88**, 1978, p. 106 208.
54. KRUCK, P., BONIN, V. W. şi MEYER, K. O., Brevet R.F.G. 2 036 717, 1972.
55. CHENG, W. şi GUTHRIE, D., Brevet S.U.A. 4 121 026, 1978; C.A., **90**, 1979, p. 24 458.
56. MANDRIC, GH., CHIRIAC, C., GHERASIM, M. G., SAVA, M. şi PECINCU, S., Mat. Plastice, Bucureşti, **18**, nr. 3, 1981, p. 129.
57. MANDRIC, GH., BRUMĂ, M. şi STOICESCU-CRIVEŢ, L., Mat. Plastice, Bucureşti **14**,, nr. 1, 1977, p. 1.
58. MENGES, G., şi KLEINHOLZ, R., Plastverarbeiter, **21**, nr. 5, 1970, p. 18; STENZENBERGER, H. D., J. Appl. Polymer Symp. nr. 22, 1973, p. 77 şi **31**, 1977, p. 91.
59. RUSSO, M., Materie Plastiche Elastomeri, **36**, 1970, p. 746, şi 1 144.
60. WITZEL, J. M., JABLONSKI, R. J. şi KRUH, D., Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coattings Plast. Chem. Pap. **31**, 1971, p. 488; LUBOWITZ, H., ibid., **31**, 1971, p. 561.
61. MING-TA, S. H., C.A., **86**, 1976, p. 30 656; ANDERSON, R. A. şi JOHNSON, G. A., C.A., **87**, 1977, p. 185 613.
62. RANNEY, M. W., „Epoxy Resins and Products. Recent Advances", Chem. Technol. Rev. No. 97, Noyes Data Corp., Park Ridge, S.U.A., 1977, p. 247 şi 279.
63. *** Verre Text. Plast. Renf., **15**, 1977, p. 23.
64. KOURTIDES, D. A., GILWEE, W. J. şi PARKER, J. A., C.A., **89**, 1978, p. 75 737.
65. POUZOLS, G., Rev. Gen. Caout. Plast., **591**, 1979, p. 53.
66. BARGAIN, M., Brevet R.F.G. 2 208 832, 1972.
67. HOLUB, F. F. şi EMERCK, C. M., Brevet R.F.G. 2 057 272, 1972.
68. GAKU, M., SUZUKI, S. şi NAKAMICHI, K., Brevet R.F.G. 2 512 085, 1976; WADA, M., SUZUKI, S. şi KAJIURA, S., Brevet Japonia 41 397, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 60 503.
69. HIROSE, S., EGUCHI, M. şi HIRAMOTO, H., Brevet Japonia 128 998, 1977; C.A., **89**, 1978, p. 154 444; VAUGHAN, R. W., C.A., **86**, 1978, p. 110 982.
70. MITSUKAWA, M., Brevet Japonia 37 495, 1977; C.A., **88**, 1978, p. 63 031; FUKAMI, A. şi NAKAJIMA, H., Brevet Japonia 97 097, 1978; C.A., **90**, 1979, p. 55 933.
71. DARMS, R., KVITA, V. şi GREBER, G., Brevete R.F.G. 2 657 104, 2 657 033 şi 2 626 837, 1976; C.A., **87**, 1977, p. 103 002, 103 000 şi 73 705
72. KOURTIDES, D. A. şi PARKER, J. A., C.A., **87**, 1977, p. 153 118; SCHLUENZ, R. W. şi DAVIS, C. B., Brevet S.U.A. 4 080 320, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 25 438.
73. SATAKE, K. Brevet Japonia 78 299, 1978; C.A., **89**, p. 1978 164 455; SUZUKI, S. şi WADA, M., Brevet R.F.G. 2743657, 1978; C.A., **88**, 1978, p. 171 180.
74. ITO, T., WADA, M. şi SUZUKI, S., Brevet Japonia 40098, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 130 427; IWATA, K., INADA, H. şi YOSHIDA, T., Brevet Japonia 40761, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 111 234.
75. INADA, H., IWATA, K. şi YOSHIDA, T., Brevet Japonia 40760, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 111233; DARMS, R. şi MEINDL, H., Brevet R.F.G. 2755342, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 111238.
76. OHARA, O. şi FUJII, T., Brevet Japonia 56840, 1976; C.A., **85**, 1976, p. 79 303; RIPLEY, J. S. şi SYSON, J. W., Brevet R.F.G. 2646443, 1977.
77. ARRIGHETTI, S., BRACACCIO, A. şi CESCA, S., Brevet Olanda 10972, 1977; Brevet R.F.G. 2717991, 1977; C.A., **88**, 1978, p. 62 903 şi 7 907.
78. MAKINO, K. şi ROBIN, J., Brevet R.F.G. 2758684, 1978; C.A., **90**, 1979, p. 24 165.
79. ROTTMAIER, L. şi MERTEN, R., Brevet R.F.G., 2718103, 2718101, 1978; C.A.; **90**, 1979, p. 88 904 şi 88 902.
80. IVANOV, V. S. şi VERETENNIKOV, N. V., Vestn. Leningrad Univ. Fiz. Khim., **3**, 1971, p. 125.
81. KENICHI, S. şi MASAHIKO, S., Brevet Japonia, 52498, 1976; C.A.; **86**, 1977, p. 18 540; YOSHIHARA, M., NODA, Y. şi TAKIGAWA, T., Brevet Japonia, 82856, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 181 321.
82. RUBNER, R. KLEEBERG, W. şi KUEHN, E., Brevet R.F.G., 2462101, 1976; FUKAMI, A. şi NAKAJIMA, H., Brevet Japonia, 82899, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 180 988.
83. ZAHIR, S.A. şi RENNER, A., Brevet R.F.G., 2726846, 2726821, 1977.
84. SAIDA, K., SAKAI, M. şi NARAHARA, K., Brevet Japonia, 119698, 1977; C.A., **89**, 1978, p. 198 547; WADA, M. şi SUZUKI, S., Brevet Japonia 30700, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 75 839.
85. * * * Brevet Franţa, 2122281, 1972; SUZUKI, S., WADA, M., KAJIURA, S. şi ITO, T., Brevet R.F.G. 2181091, 1978; C.A., **90**, 1979, p. 72 879.
86. KAJIURA, S. şi SUZUKI, S., Brevet Japonia 26896, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 111 386; NISHIZAKI, S., ETO, S., NAKAJIMA, H. FUKA, M., Brevet Japonia, 00436, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 111 146.
87. MARGOTTE, D. şi NOUVERTNE, W., Brevet R.F.G., 2712171, 1978; C.A., **90**, 1979, p. 7 112; FUKAMI, A., HANI, K., SAITO, H. şi TSUDA, M., Brevet Japonia 104690, 1978; C.A., **90**, 1979, p. 55 750.
88. MATSUDA, I. şi FUJII, T., Brevet Japonia 124597, 1977; C.A., **90**, 1979, p. 72 914; JONES, R. J. şi O'RELL, M. K., Brevet S.U.A. 4116937, 1978; C.A., **90**, 1979, p. 73 416.
89. FAVA, R. A., Brevet Belgia 863035, 1978 şi Brevet R.F.G. 2811846, 1978; C.A., **90**, 1979, p. 111 456 şi 111 457.
90. * * * Brevet Franţa 2100996, 1972.
91. IVASHOVSKII, V. B., ZHITINKINA, A. K. şi TURETSKII, L. V., Ref. Zh. Khim. **1978**, Abstr. No. 21T383.
92. LITTLE, J. R., Brevet S.U.A. 2989504, 1961.
93. VAS'KOVSKAYA, M. A. şi BLOCK, G. A., STRIZHAK, A. G. şi KUNCHENKO, V. I., Vopr. Khim. Khim. Tekhnol., **33**, 1974, p. 140.
94. SHCHERBA, V. P., ZHOVNER, N. A., GUBHKINA, G., IL'IN, I. A. şi IUDINA, E. G., Khim. Tekhnol. Polim., **2**, 1974, p. 61.
95. TRAUTVETTER, W., VOLLKOMMER, N. şi BIER, G. Brevet R.F.G., 2426158, 1975; SUZUKI, S. şi KAWASAKI, H., Brevet Japonia, 151398, 1977; C.A.; 89, 1978, p. 26 165.
96. * * * Brevet Japonia, 154897, 1977; C.A., **89**, 1978, p. 111 354; WATANABE, T., ASOU, T., şi OSUGA, N., Brevet Japonia, 55 399, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 130 471.
97. KOTUKHOVA, A. M., KANDYBKO, A. M. şi DOLMATOV, S. A., Plast. Massl. **10**, 1978, p. 41.
98. OTSUKY, Y., ARAKI, Y. şi AOYAMA, K., Brevet R.F.G., 2804280, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 148 262 şi Brevet R.F.G., 2751677, 1978; C.A. **89**, 1978, p. 45 145.
99. BONIN, W. şi THENER, W., Brevet R.F.G., 1621693, 1975.
100. MORIYAN, T., TANAKA, T. şi HOZUE, T. Brevet Japonia, 123478, 1977; C.A., **88**, 1978, p. 122 115.

Intrat în redacţie: 15.XI.1980

brevete

PROCEDEU PENTRU SINTEZA UNUI INHIBITOR DE COROZIUNE PE BAZĂ DE FOSFOR ŞI AZOT

Brevet R.S.R. nr. 78801

Invenţia se referă la un procedeu pentru sinteza unui inhibitor de coroziune pe bază de fosfor şi azot, care inhibă coroziunea metalelor în circuitele de răcire a apelor industriale.

Prin procedeul conform invenţiei, un aminofosfinoxid de tipul tri-(alchilamino)-fosfinoxid, cu formula $[(RR_1)N]_3PO_4$, în care R şi R_1 pot fi identici sau diferiţi, reprezentînd un atom de hidrogen sau un radical alchil cu 1—10 atomi de carbon, se tratează cu acid fosforic concentrat, în raport molar de 0,1—1/1—3, la o temperatură cuprinsă între 120 şi 160°C, timp de 2—6 h.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă avantajul obţinerii unor compuşi pe bază de fosfor şi azot cu proprietăţi inhibitoare de coroziune.

Dosar nr.: 99009 Intr. Cl.[3]: CO7F9/50
Data înregistrării: 20.10.1979 CO9K15/00
Data publicării: 30.04.1982 Titular: Centrul de Chimie-Timişoara

MAGDALENA ALBU
ROMAN DIMITRIU
FLAVIAN CUIBAN

Influența *n*-parafinelor superioare asupra pirolizei etanului și a propanului

C.Z.: 66.092: 547.212: 547.213.

Adaosurile de n-*parafine grele, în cantități mici, au un efect promotor asupra pirolizei propanului și un slab efect de inhibare asupra pirolizei etanului, manifestat prin modificarea vitezei globale de reacție și a distribuției de produși, în raport cu piroliza fără adaos. Distribuția de produși este mai puternic influențată de prezența* n-*parafinelor la pirolizapropanului, față de piroliza etanului. Modificările din compoziția efluentului au fost calculate față de hidrocarburile gazoase, după ce s-a eliminat contribuția* n-*parafinelor, a căror descompunere a fost studiată separat.*

The additions of heavy n-*paraffins in small amounts have a promoting effect on the pyrolysis of propane and a slight inhibiting effect on the pyrolysis of ethane, evidenced by the modification of the overall reaction rate and product distribution as against the pyrolysis without addings. The product distribution is much more influenced by the presence of* n-*paraffins at the pyrolysis of propane in comparison with the pyrolysis of ethane. The modifications of the effluent composition were calculated as against the gaseous hydrocarbons, after eliminating the contribution of* n-*paraffins, whose decomposition was studied separately.*

Добавка тяжелых н-парафинов в малом количестве оказывает промотирующее действие на пиролиз пропана и слабый эффект ингибирования на пиролиз этана, ведущий к изменению общей скорости реакции и распределения продуктов по сравнению с пиролизом без добавок. На распределение продуктов более сильное влияние оказывает присутствие н-парафинов при пиролизе пропана, чем при пиролизе этана. Изменения в составе эфлюента были расчитаны по отношению к газообразным углеводородам, с учётом вклада н-парафинов, разложение которых изучалось отдельно.

Piroliza alcanilor inferiori, în prezență de promotori (oxigen, compuși oxigenați, derivați halogenați), a constituit subiectul multor cercetări privind cinetica reacțiilor elementare [1—4], rezultatele evidențiind modificarea vitezei globale de descompunere radicalică, sub influența acestor adaosuri. Descompunerea termică a hidrocarburilor parafinice grele are loc, de asemenea, după un mecanism radicalic și conduce la un amestec complex de produși. Viteza reacției de descompunere crește aproximativ proporțional cu numărul atomilor de carbon din lanțul parafinic [5]. La temperaturi ridicate, radicalii superiori, rezultați în stadiile inițiale ale descompunerii parafinelor lichide, suferă, preponderent, scindări rapide, pînă la radicali mici, purtători ai lanțului, înainte de a participa la alte reacții elementare bimoleculare. Ținînd seama de această reprezentare a mecanismului pirolizei, este de anticipat că, adăugate în cantități mici la piroliza alcanilor inferiori, parafinele lichide ar putea funcționa ca promotori, prin interferarea radicalilor purtători de lanț ($H^{\cdot}$, $CH_3^{\cdot}$, eventual $C_2H_5^{\cdot}$) în succesiunea reacțiilor de descompunere a etanului și a propanului.

Această ipoteză a fost confirmată de tatonări anterioare [6] la piroliza etanului și propanului, cu adaos de fracție cetanică etalon (GOST 12525—67), *n*-parafine lichide și motorine parafinoase. Calculul conversiilor și al randamentelor s-a făcut prin metoda bilanțului pe atomi de carbon [4], fără a se disocia contribuția adaosului la conversia globală și la distribuția de produși rezultați din reacție.

Obiectul lucrării îl constituie studiul influenței cantităților mici de *n*-parafine asupra pirolizei etanului și a propanului, cu scopul de a separa contribuția parafinelor superioare la conversia globală și la distribuția produșilor rezultați din etan, respectiv, propan.

Partea experimentală

Experiențele s-au efectuat în sistem dinamic, într-un reactor tubular de cuarț, cu volumul zonei de reacție de aproximativ 10 cm^3 (calculat din profilul de temperatură axial, pentru fiecare experiență), și raportul $S/V = 8{,}3\ cm^{-1}$, la timpi de reacție, cuprinși între 0,1—1,2 s și temperaturi apropiate celor folosite

Chim. MAGDALENA ALBU, ing. ROMAN DIMITRIU și prof. dr. ing. FLAVIAN CUIBAN, Institutul de Petrol și Gaze, Ploiești. Facultatea Tehnologia Chimizării Petrolului și Gazelor.

industrial. Etanul (propanul) utilizat ca materie primă a fost de puritate 99% (98%), iar caracteristicile fracțiunii *n*-parafinice, folosite ca adaos 3% molar, sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE FRACȚIUNII *n*-PARAFINICE UTILIZATE CA ADAOS

Caracteristicile adaosului *n*-parafinic	Valori
Masă moleculară medie	160,4
Densitate, d_4^{20}	0,7470
Indice de refracție, n_D^{20}	1,4210
Interval de distilare, °C	200—240
Analiză cromatografică	
— parafine, % gr.	98,00
din care: $n\,C_{11}$	14,00
$n\,C_{12}$	24,00
$n\,C_{13}$	28,75
$n\,C_{14}$	19,90

Efectele globale ale acestei fracțiuni asupra pirolizei etanului și a propanului se suprapun, în limita erorilor experimentale, cu alte fracțiuni *n*-parafinice testate anterior.

Analiza produșilor de reacție s-a făcut gaz-cromatografic: hidrocarburile pe o coloană de alumină activă de 4 m lungime, cu diametrul interior de 4 mm, iar hidrogenul pe o coloană de cărbune activ, cu lungimea de 2 m și diametrul interior de 4 mm. Rezultatele experimentale au fost prelucrate folosind metoda bilanțului pe atomi de carbon, determinîndu-se conversia, timpul de reacție, distribuția de produși și constantele globale de viteză de apariție.

În ipoteza că, la piroliza parafinelor lichide, etanul, respectiv, propanul, acționează numai ca diluent, s-au scăzut din compoziția gazelor obținute la descompunerea termică a amestecurilor, produșii ce rezultă din *n*-parafine, obținînd, astfel, distribuția de produși numai din etanul (sau propanul) din amestec. Compoziția gazelor rezultate la piroliza *n*-parafinelor s-a determinat separat, în condiții similare pirolizei amestecurilor, la diluție 97% vol., cu azot (conversia în gaze fiind aproape totală), și ea diferă sensibil de cea obținută pentru o fracțiune cetanică etalon (GOST 12525—67) [7], în condiții asemănătoare, dar diluție cu abur mult mai mică (0,6: 0,4) cînd conversia în gaze nu depășește 0,6 (tabelul 2). Cantitățile de fracțiune lichidă și cocs obținute la piroliza etanului (propanului) cu și fără adaos, precum și la piroliza *n*-parafinelor, la diluție mare cu azot, au fost neglijabile.

Conversia și randamentele în principalii produși de reacție obținuți numai din etan (propan) la piroliza în prezența *n*-parafinelor s-au obținut folosind relațiile:

$$X = \frac{C_0 - C_{C_2H_6(C_3H_8)} \cdot \frac{1}{\Phi}}{C_0} \quad (1)$$

$$\eta_i' = (\eta_i - \eta_i'' \Phi_{np}) \cdot \frac{1}{\Phi} \quad (2)$$

$$\eta_i = \frac{C_i}{C_o} \quad (3)$$

Rezultate și discuții

Rezultatele obținute confirmă părerea [8] că piroliza amestecurilor de hidrocarburi cu masă moleculară apropiată nu este reprezentată corect de însumarea rezultatelor la piroliza individuală a componenților, nici chiar atunci cînd ei au structură mult diferită.

Conversia etanului din amestecul etan- *n*-parafine este mai mică decît conversia etanului singur, scăderea fiind între 1—6%, dependent de temperatură, figura 1. Prezența adaosului se repercutează și asupra distribuției produșilor de reacție obținuți din etan: η'_{CH_4} crește, în special la conversii mici (la $x = 0{,}25$, $\eta'_{CH_4} = 2{,}2\%$ față de 0,7% la piroliza etanului singur), figura 2; $\eta'_{C_2H_4}$ crește la conversii sub 0,6, avînd un maxim la $x = 0{,}4$ (3,3%, față de 0,7, la piroliza etanului singur), figura 3, iar $\eta'_{C_2H_4}$ este mai mic la conversii sub 0,4 și mai mare la conversii peste 0,4, figura 4.

Adaosul de *n*-parafine are un efect promotor global asupra pirolizei propanului, pe tot domeniul de temperaturi (fig. 5), dar se manifestă neuniform asupra distribuției de produse. Randamentele în etilenă și propilenă, în prezența *n*-parafinelor, sînt mai mari decît în cazul pirolizei propanului singur (la aceeași conversie), iar randamentele în metan și fracție C_4, mai mici (fig. 6—8).

Utilizarea în calculul randamentelor η_i' a valorilor medii ale lui η_i'', din tabelul 2, este edificatoare pentru evidențierea sensului de modificare a distribuției produșilor rezultați din etan (propan), în prezența adaosului de *n*-parafine. Numai pentru produșii de reacție cu ponderi mici, cum ar fi fracția C_4 (sau propilena la piroliza etanului), diferențele între η_i' și randamentele similare, obținute la piroliza etanului (propanului) singur, s-ar putea datora,

Tabelul 2

RANDAMENTELE ÎN METAN, ETILENĂ, PROPILENĂ ȘI FRACȚIUNE C_4, LA PIROLIZA *n*-PARAFINELOR DILUATE CU AZOT ȘI A CETANULUI ETALON DILUAT CU ABUR.

Temperatura, °C	Randamente, % gr								Timp, s.
	CH_4		C_2H_4		C_3H_6		fracțiunea C_4		
	np	cetan etalon	*np*	cetan etalon	*np*	cetan etalon	*np*	cetan etalon	
750	12,0	10,0	42,0	37,0	20,0	24,0	9,0	11,0	0,35—0,65
800	13,0	10,0	40,0	33,0	14,5	21,0	9,0	9,0	0,32—0,65
	16,2	—	51,5	—	10,0	—	9,0	—	0,64
825	12,5	—	46,0	—	18,0	—	9,0	—	0,32

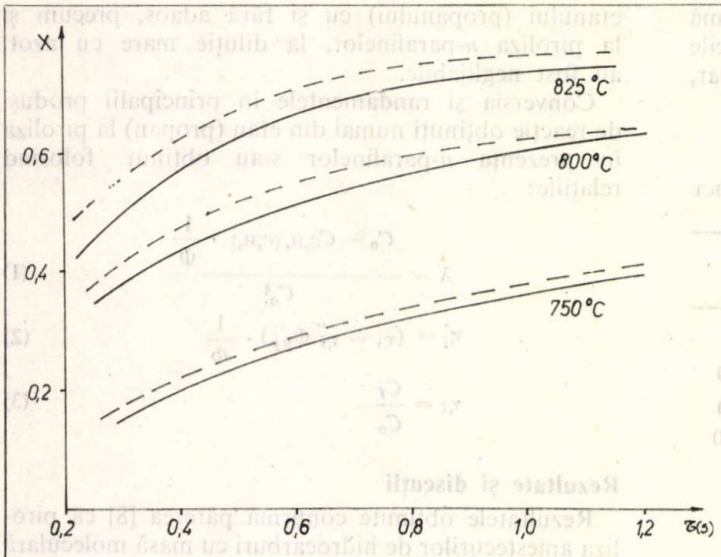


Fig. 1. Variația conversiei etanului singur (— — —) și în amestec cu *n*-parafine (——), cu timpul de reacție.

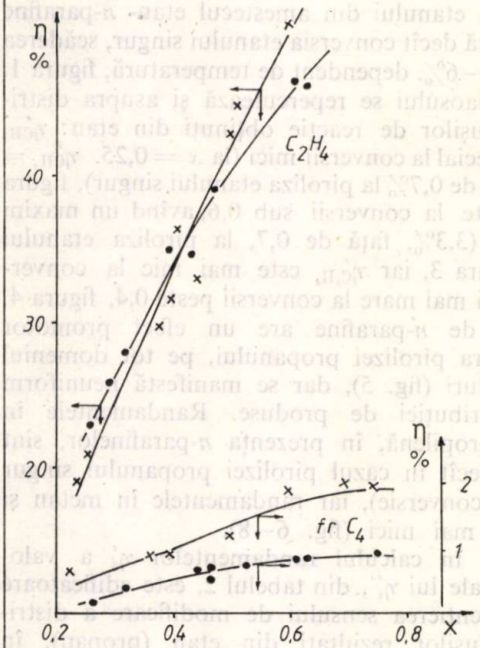


Fig. 4. Variația randamentului în etilenă și fracțiune C_4, la piroliza etanului singur (●) și în amestec cu *n*-parafine (×), dependent de conversie.

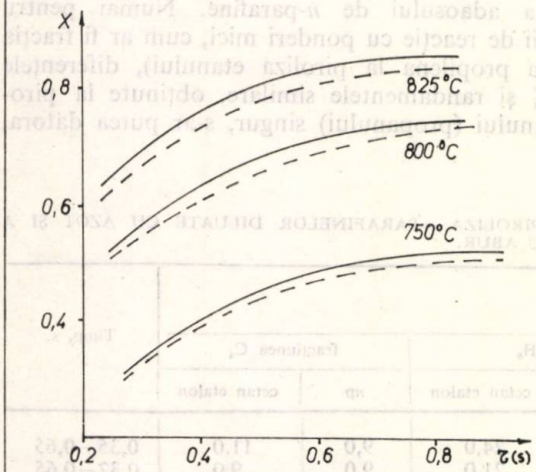


Fig. 5. Variația conversiei propanului singur (— — —) și în amestec cu *n*-parafine (——), cu timpul de reacție.

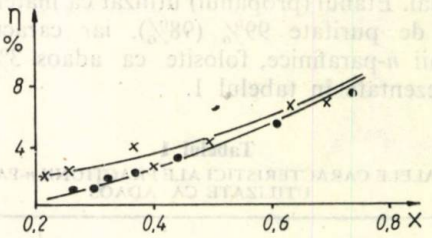


Fig. 2. Variația randamentului în metan, la piroliza etanului singur: (●) și în amestec cu *n*-parafine (×), dependent de conversie.

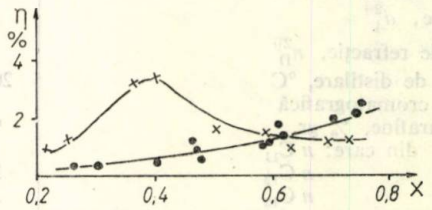


Fig. 3. Variația randamentului în propilenă, la piroliza etanului singur (●) și în amestec cu *n*-parafine (×), dependent de conversie.

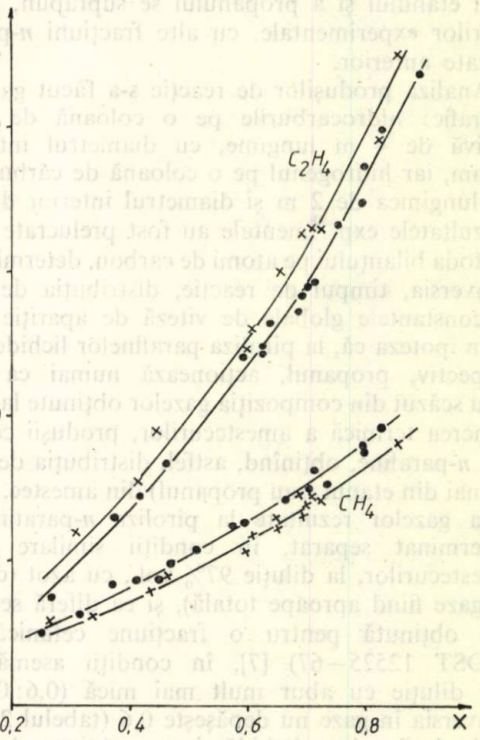


Fig. 6. Variația randamentului în etilenă și metan, la piroliza propanului singur (●) și în amestec cu *n*-parafine (×), dependent de conversie.

cel puțin în parte, unor erori de evaluare a η_i''; *n*-parafinele și produsele lor de piroliză interferă în mecanismul de reacție a descompunerii etanului (propanului), modificînd contribuția reacțiilor de propagare a $H^{\cdot}$ și $CH_3^{\cdot}$, prin micșorarea concentrației relative a $H^{\cdot}$ (foarte activ și mobil) și creșterea concentrației radicalilor $CH_3^{\cdot}$ și $C_2H_5^{\cdot}$, mai puțin reactivi. Principalele reacții de apariție și consum, la care participă $H^{\cdot}$ și $CH_3^{\cdot}$, sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

PRINCIPALELE REACȚII DE PROPAGARE, LA DESCOMPUNEREA TERMICĂ A ALCANILOR

Nr. crt.	Reacția	E_a, kcal/mol	Sursa din literatură
1	$H_2 + CH_3^{\cdot} \rightleftharpoons CH_4 + H^{\cdot}$	9,9—10,5	12
		10	11
		11,9*	12
		14,0*	11
		12,9*	14
2	$C_2H_4 + H^{\cdot} \rightleftharpoons C_2H_5^{\cdot}$	4	10
		5	13
		40*	11
3	$C_3H_6 + H^{\cdot} \rightleftharpoons C_3H_5^{\cdot} + H_2$	1,1	10
		1,5	13
4	$C_3H_6 + H^{\cdot} \longrightarrow C_3H_7^{\cdot}$	3,6	10
		3,0	13
		38—40*	13
		37*	10
5	$C_3H_7^{\cdot} \longrightarrow C_2H_4 + CH_3^{\cdot}$	30	10
		32	13
6	$C_3H_6 + CH_3^{\cdot} \longrightarrow C_3H_5^{\cdot} + CH_4$	7,5	13
		7,2	10
7	$C_3H_6 + CH_3^{\cdot} \longrightarrow C_4H_9^{\cdot}$	7,6	14
		7,4	10
8	$C_nH_{2n+2} + CH_3^{\cdot} \longrightarrow CH_4 + C_nH_{2n+1}^{\cdot}$	~8	13
9	$C_nH_{2n+2} + H^{\cdot} \longrightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2$	~7	13
10	$C_nH_{2n+1}^{\cdot} \xrightarrow[\text{repetate}]{\text{scindări } \beta}$ olefine $+ CH_3^{\cdot}$ $(C_2H_5^{\cdot})$	~35	14
11	$C_nH_{2n+1}^{\cdot} \longrightarrow$ olefină $+ H^{\cdot}$	~45	14

* Valori pentru reacția inversă

Din radicalii de tipul $C_nH_{2n+1}^{\cdot}$, rezultați din *n*-parafine, se obțin, preponderent, radicali $CH_3^{\cdot}$ (sau $C_2H_5^{\cdot}$) și olefine, după scindări β-succesive și mai puțin $H^{\cdot}$ și olefine, diferența între energiile de activare a celor două tipuri de reacții, (10) și (11), fiind de ordinul a 10 Kcal/mol. Cum energiile de activare ale reacțiilor de consum de $H^{\cdot}$ sînt, pentru cele de extracție, sub 10 Kcal/mol și pentru cele de adiție la dubla legătură, sub 5 Kcal/mol, este favorizată transformarea $H^{\cdot}$ în radicali $CH_3^{\cdot}$, $C_2H_5^{\cdot}$ și alții, rezultați din reacții ulterioare de descompunere a radicalilor mai mari. O pondere mare în consumul de

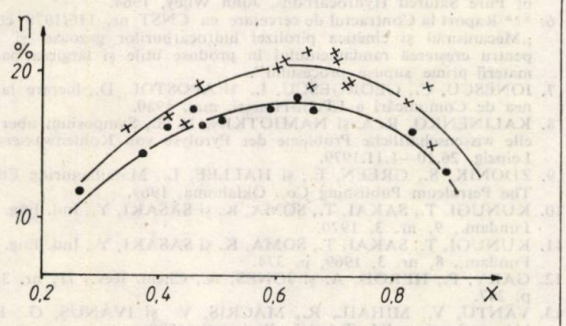


Fig. 7. Variația randamentului în propilenă, la piroliza propanului singur (●) și în amestec cu *n*-parafine (×), dependent de conversie.

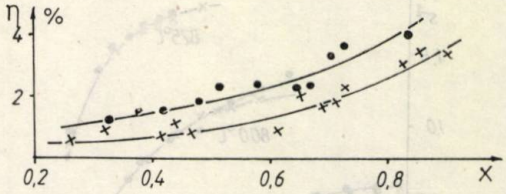


Fig. 8. Variația randamentului în fracțiune C_4, la piroliza propanului singur (●) și în amestec cu *n*-parafine (×), dependent de conversie.

$H^{\cdot}$ o are reacția (4), cu energie de activare mică, precum și reacția (3), cu energie foarte mică de activare.

Creșterea concentrației radicalilor $CH_3^{\cdot}$ în detrimentul $H^{\cdot}$ are ca efect micșorarea lanțului de reacție la piroliza etanului în prezența *n*-parafinelor, care se reflectă prin creșterea η'_{CH_4} pe tot domeniul de conversie și scăderea $\eta'_{C_2H_4}$, față de randamentele corespunzătoare obținute la piroliza etanului singur, la conversii sub 0,4. La conversii mai mari, $\eta'_{C_2H_4}$ este mai mare față de randamentul obținut la piroliza etanului singur (la $x = 0{,}6$ creșterea randamentului în etilenă fiind de $\approx 4\%$) datorită creșterii ponderii reacțiilor secundare generatoare de etilenă și pe alte căi decît prin $C_2H_5^{\cdot}$ provenit din etan, iar lungimea lanțului de reacție nu mai este redată corect numai de randamentele în etilenă și metan [9]. Micșorarea vitezei de descompunere a etanului, în prezența adaosului de *n*-parafine, se constată și din rapoartele constantelor vitezei globale de apariție a fracțiunii C_4 (ce reflectă reacțiile de întrerupere) și a constantei vitezei globale de apariție metanului (ce reflectă reacțiile de inițiere). Deoarece la piroliza etanului $k_{tr.\,C_4}/k'_{tr.\,CH_4}$ este mai mare decît k_{CH_4}/k'_{CH_4} (1,5 față de 1,2, la $x = 0{,}55$ și 800—825°C), rezultă că adaosul de *n*-parafine influențează mai mult reacțiile de întrerupere a lanțului pentru piroliza etanului, decît pe cele de inițiere.

La descompunerea termică a propanului, inițierea are loc, preponderent, prin ruperea legăturii C—C, deci participarea $CH_3^{\cdot}$ în mecanismul de reacție este mult mai mare decît la piroliza etanului. Constantele vitezelor globale de apariție a etilenei și a metanului sînt practic egale, cum se constată experimental. La piroliza propanului, în amestec cu *n*-parafine, constanta vitezei globale de apariție a etilenei este mai mare decît cea de apariție a metanului (fig. 9 și 10). Adaosul de *n*-parafine, prin generarea de $CH_3^{\cdot}$, mărește viteza globală de descompunere a propanului și de apariție a etilenei și a propilenei. Creșterea $\eta'_{C_2H_4}$ și scăderea η'_{CH_4} față de randamentele corespunzătoare obținute la piroliza propanului singur reflectă creșterea ponderii reacției (7), urmată de transformarea $C_4H_9^{\cdot}$ în fracțiune C_4 și produșii săi de descompunere.

Creșterea concentrației radicalilor $C_4H_9^{\cdot}$ nu influențează semnificativ viteza de reacție, aceștia fiind relativ stabili, în raport cu radicalii purtători de lanț ($H^{\cdot}$, $CH_3^{\cdot}$, $C_2H_5^{\cdot}$), dar, prin reacțiile lor de des-

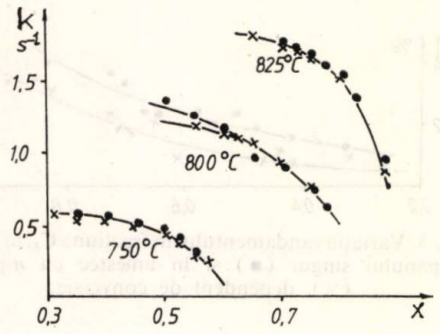


Fig. 9. Variația constantei vitezei globale de apariție a metanului, la piroliza propanului singur (●) și în amestec cu *n*-parafine (×), dependentă de conversie.

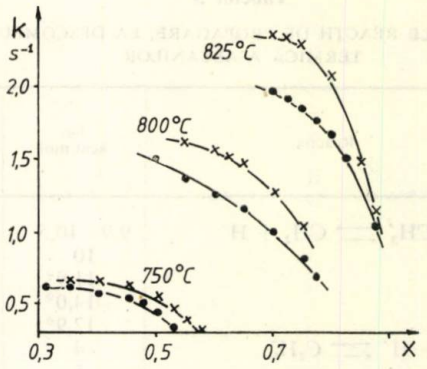


Fig. 10. Variația constantei vitezei globale de apariție a etilenei, la piroliza propanului singur (●) și în amestec cu *n*-parafine (×), dependentă de conversie.

compunere, modifică distribuția de produși. Este cunoscut faptul că 1-butena, ce rezultă din $C_4H_9^{\cdot}$ (în special la conversii mici), este un inițiator puternic al reacțiilor de descompunere a propilenei [10].

Concluzii

S-a evidențiat contribuția *n*-parafinelor la piroliza etanului (propanului) prin compararea distribuțiilor de produși, obținute la piroliza etanului (propanului) singur, față de cele în amestec cu *n*-parafine. Distribuțiile de produși, rezultate la piroliza etanului (propanului) în amestec, s-au calculat scăzînd din gazul cracat produși de descompunere ai *n*-parafinelor, determinate experimental, separat, prin piroliza la diluție mare cu azot, corespunzătoare concentrației etanului (propanului) din amestec.

N-parafinele modifică conversiile și distribuțiile de produși la piroliza etanului (propanului). Randamentele obținute la piroliza amestecurilor sînt diferite de cele obținute la piroliza separată a etanului, a propanului și a *n*-parafinelor.

Descompunerea termică a etanului este slab inhibată de adaosul *n*-parafinic, pe tot domeniul studiat, iar, la conversii mari, randamentul în etilenă este mai mare decît cel obținut din etan singur.

Piroliza propanului este accelerată de adaosul *n*-parafinic și se înregistrează, concomitent, creșterea randamentului în etilenă, față de cel obținut la piroliza propanului singur.

Modificarea distribuției de produși datorită adaosului *n*-parafinic s-a corelat cu schimbarea concentrațiilor absolute și relative din fondul global al radicalilor purtători de lanț, în sensul creșterii ponderii, în lanțul de reacție, a radicalilor $CH_3^{\cdot}$ și $C_2H_5^{\cdot}$, față de $H^{\cdot}$.

Efectul promotor al adaosului *n*-parafinic asupra descompunerii termice a propanului și mărirea selectivității în etilenă, sugerează posibilitatea compensării parțiale a amestecurilor gazoase bogate în propan (peste 70%) folosite la fabricarea etilenei, cu fracțiuni parafinice lichide. Astfel, s-ar valorifica superior propanul și fracțiunea parafinică (a cărei conversie în gaze este mai mare ca la piroliza sa separată), fără a se mări consumul energetic specific.

Notații

C_0 — % gr. C din etan (propan)
C_i — % gr. C din produsul i în gazul cracat
C_1 — % gr. C din alimentare
X — conversie globală
η_i — randamentul global în produsul i rezultat la piroliza amestecului
η_i' — randamentul în produsul i rezultat numai din etanul (propanul) din amestec
η_i'' — randamentul în produsul i rezultat la piroliza *n*-parafinei cu diluție mare de azot
Φ_{np} — fracție greutate a *n*-parafinei, în amestecul inițial
Φ — fracție greutate a etanului (propanului) în alimentare
k_i — constanta vitezei globale de apariție a produsului i din etanul (propanul) din amestec
k_i' — constanta vitezei globale de apariție a produsului i din etan (propan)

Bibliografie

1 NICLAUSE, M., Can. Journal of Chem., **43**, nr. 5, 1965, p. 1120.
2 MARTIN, R., NICLAUSE, M., și SCACCHI, G., Communication of the Symposium on Thermal Cracking Operations, Mexico-City, nov.-dec., 1975.
3. MACOOL, A., Chem. Rev., **69**, nr. 1, 1969, p. 33.
4. VÂNTU, V., ALBU, M., BĂSESCU, A., BENCOVSCHI, E., MATEI, V., POPA, L., POPESCU, M., URSU, C., FLORESCU, H., BOLOCAN, I., GAVRILESCU, H. și DIMITRIU, R., Congresul Național de Chimie, sept., 1978, Rezumate, **1**, p. 277.
5. FABUSS, B., SMITH, J. și SATTERFIELD, C., Thermal Cracking of Pure Satured Hydrocarbons, John Wiley, 1964.
6. *** Raport la Contractul de cercetare cu CNST nr. 116/1978 cu tema „Mecanismul și cinetica pirolizei hidrocarburilor gazoase și lichide pentru creșterea randamentului în produse utile și lărgirea bazei de materii prime supuse procesului".
7. IONESCU, C., GEORGESCU, L. și APOSTOL, D., lucrare la Sesiunea de Comunicări a I.P.G.-Ploiești, mai, 1980.
8. KALINENKO, R. A. și NAMJOTKIN, N. S., Symposium uber Aktuelle wissenschaftliche Probleme der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen, Leipzig, 26.10—1.11.1979.
9. ZDONIK, S., GREEN, E., și HALLEE, L., Manufacturing Ethylene, The Petroleum Publishing Co., Oklahoma, 1969.
10. KUNUGI, T., SAKAI, T., SOMA, K. și SASAKI, Y., Ind. Eng. Chem. Fundam., **9**, nr. 3, 1970,
11. KUNUGI, T., SAKAI, T., SOMA, K. și SASAKI, Y., Ind. Eng. Chem. Fundam,. **8**, nr. 3, 1969, p. 374.
12. GARY, P., HEROD, A. și JONES, A., Chem. Rev., **71**, nr. 3, 1971, p. 247.
13. VÂNTU, V., MIHAIL, R., MĂCRIȘ, V. și IVĂNUȘ, G., Piroliza hidrocarburilor, Ed. Tehnică, București, 1980.
14. MAGARIL, R. Z., Teoreticeschie osnovî himiceschih proțesov pererabotki nefti, Ed. Himia, Moskova, 1976.

Intrat în redacție: 12. VIII. 1982

CORNELIU ONISCU
EUGEN HOROBA
VILETA VELICHE
CAMELIA NISTOR

Studiul cinetic al procesului de esterificare a acizilor fenoxi—γ—butirici cu alcool etilic

C.Z.: 66.095.1:547.262

Se studiază cinetica reacției de esterificare a acizilor fenoxi-γ-butirici cu alcool etilic și se determină valorile constantelor de viteză la esterificare și hidroliză și constanta de echilibru.

The kinetics of esterification reaction of phenoxy-γ-butyric acids with ethanol was studied for determining the equilibrium constant, the hydrolysis constant, and the esterification constant and for the optimization of this process.

В работе изучалась кинетика реакции этерификации фенокси-γ-масляных кислот с этиловым спиртом и были определены константы скорости этерификации и гидролиза и константа равновесия.

Esterii acizilor fenoxi-γ-butirici sînt utilizați ca intermediari în sinteza unor medicamente cu acțiune psihoenergetică [1] sau ca stimulatori de creștere și ca erbicide selective [2]. Tehnologia de obținere a esterilor etilici ai acizilor fenoxi-γ-butirici este descrisă în literatura de specialitate [3, 4], dar nu există date cinetice privind acest proces.

Studiul cinetic al procesului de esterificare a acizilor fenoxi-γ-butirici cu alcool etilic constituie obiectul acestei lucrări și are drept scop determinarea valorilor constantelor de viteză și ale constantelor de echilibru.

Analiza cinetică

Studiul cinetic al procesului de esterificare a acizilor fenoxi-γ-butirici s-a realizat în următoarele condiții:

— raport molar între reactanți, respectiv acid fenoxi-γ-butiric: alcool etilic de 1:10, în momentul inițial. Pentru simplificarea calculelor, volumul sistemului de reacție a fost considerat constant, eroarea astfel introdusă fiind mică, deoarece mediul are o compoziție globală puțin variabilă, predominînd alcoolul;

— temperatură 78°C;

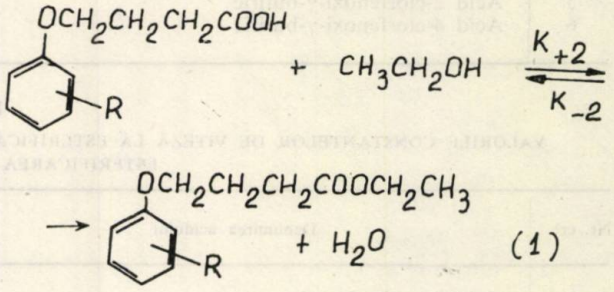
— catalizator H_2SO_4, luat în proporție de 0,5% față de alcool;

— puritatea acizilor utilizați a fost de 98—99%, iar a alcoolului etilic, de 95,57%.

Variația concentrației reactanților, în timpul procesului de esterificare, s-a determinat prin înghețarea reacției și titrarea acidității cu soluție de NaOH 0,1 *N*.

Dr. ing. CORNELIU ONISCU, ing. EUGEN HOROBA și ing. VILETA VELICHE, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică
Ing. CAMELIA NISTOR, Combinatul de Fibre Sintetice, Săvinești.

Esterificarea acizilor fenoxi-γ-butirici cu alcool etilic are loc conform reacției:



(1)

unde *R* este un atom de clor sau o grupă metil în poziția orto, meta sau para.

Viteza procesului de esterificare este descrisă prin ecuația:

$$\frac{dC_x}{d\tau} = k_{+2}(C_{A0} - C_x)(C_{B0} - C_x) - k_{-2}(C_{C0} + C_x)\,C_x \quad (2)$$

cu soluția [5]:

$$\Phi(C_x) = k_{+2}\cdot\tau - \Phi(0) \quad (3)$$

în care τ este timpul; C_x — concentrația esterului la timpul τ ($C_x = 0$ la $\tau = 0$); k_{+2} și k_{-2} — constante de viteză (aparente) ale semireacțiilor directă și inversă; C_{A0}, C_{B0} și C_{C0} — concentrațiile inițiale de acid, alcool și apă; funcția Φ este:

$$\Phi(C_x) = \frac{1}{\sqrt{B^2 - 4AD}} \ln \frac{B + 2AC_x - \sqrt{B^2 - 4AD}}{B + 2AC_x + \sqrt{B^2 - 4AD}} \quad (4)$$

în care:

$$A = 1 - 1/K;\ B = (C_{A0} + C_{B0} + C_{C0}/K);\ D = C_{A0}C_{B0}$$

iar K este constanta de echilibru a reacției (1), legată de constantele de viteză prin relația: $K = k_{+2}/k_{-2}$ și determinată experimental tot pe cale cinetică, prin extrapolare la timp infinit (echilibru):

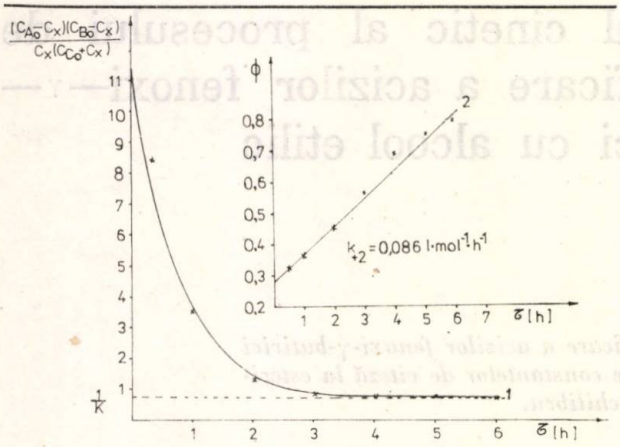


Fig. 1. Variația raportului concentrațiilor în timp (*1*) și diagrama cinetică la esterificarea acidului 3-metilfenoxi -γ-butiric (*2*)

Tabelul 1

DATE CINETICE LA ESTERIFICAREA ACIDULUI 3-METILFENOXI γ-BUTIRIC

Nr. crt.	τ h	C_x mol·l^{-1}	Φ (x)
1	0	0	0,2790
2	0,5	0,5261	0,3260
3	1	0,7452	0,3630
4	2	0,9643	0,4512
5	3	1,0308	0,5651
6	4	1,0440	0,7043
7	5	1,0451	0,7601
8	6	1,0454	0,7890

Tabelul 2 prezintă concentrațiile inițiale pentru esterificarea diferiților acizi, iar tabelul 3 — constantele de viteză și de echilibru obținute.

Tabelul 2

CONCENTRAȚIILE INIȚIALE LA ESTERIFICAREA ACIZILOR FENOXI-γ-BUTIRICI

Nr. crt.	Denumirea acidului	C_{A0}, mol·l^{-1}	C_{B0}, mol·l^{-1}	C_{C0}, mol·l^{-1}
1	Acid fenoxi-γ-butiric	1,3942	13,260	1,4050
2	Acid 2-metilfenoxi-γ-butiric	1,2712	13,0300	1,3852
3	Acid 3-metilfenoxi-γ-butiric	1,2087	12,9700	1,3792
4	Acid 4-metilfenoxi-γ-butiric	1,2660	12,7922	1,3598
5	Acid 2-clorfenoxi-γ-butiric	0,8970	12,5850	0,3383
6	Acid 4-clorfenoxi-γ-butiric	0,8674	12,5742	1,3372

Tabelul 3

VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ LA ESTERIFICARE ȘI HIDROLIZĂ ȘI ALE CONSTANTELOR DE ECHILIBRU LA ESTERIFICAREA ACIZILOR FENOXI-γ-BUTIRICI

Nr. crt.	Denumirea acidului	$k_{+2}\cdot10^5$, l·mol^{-1} s^{-1}	k_{-2}, l·mol$^{-1}\cdot$s^{-1}	K
1	Acid fenoxi-γ-butiric	2,00	1,03	1,85
2	Acid 2-metilfenoxi-γ-butiric	2,11	0,84	2,5
3	Acid 3-metilfenoxi-γ-butiric	2,38	1,83	1,31
4	Acid 4-metilfenoxi-γ-butiric	2,16	1,19	1,81
5	Acid 2-clorfenoxi-γ-butiric	2,80	1,32	2,12
6	Acid 4-clorfenoxi-γ-butiric	2,52	0,92	2,73

$$K = \lim_{1/\tau\to 0} \frac{C_x\,(C_{C_0} + C_x)}{(C_{A_0} - C_x)\,(C_{B_0} - C_x)} \qquad (6)$$

Din panta reprezentării $\Phi\,(C_x)$ în funcție de τ a valorilor experimentale C_x și τ, se deduce k_{+2}, cu relația (3), și se calculează și k_{-2}.

Rezultate și discuții

De exemplu, la esterificarea acidului 3-metilfenoxi-γ-butiric, cu $C_{A0} = 1{,}2087$ mol/l, $C_{B0} = 12{,}97$ mol/l și $C_{C0} = 1{,}379$ mol/l, s-a obținut dependența experimentală $C_\chi(\tau)$ din tabelul 1, același tabel prezentînd și valorile $\Phi(x)$, după ce, în prealabil, s-a obținut $\frac{1}{K} = 0{,}785$ din relația (6), prin extrapolare în figura grafică 1. Tot din figura 1 se vede că dependența $\Phi(x)$ de τ este liniară, conform relației (3), panta dreptei permițînd să se determine valoarea $k_{+2} = 0{,}08625\ l\cdot mol^{-1}h^{-1}$.

Deși constantele de viteză astfel obținute nu au un sens fizic bine determinat (ele depinzînd de concentrația acidului sulfuric), ele sînt utilizabile la modelarea procesului tehnologic.

O comparare a constantelor diferitelor esterificări este dificilă (deoarece concentrația molară a acidului sulfuric a variat întrucîtva de la o determinare la alta); se poate, totuși, afirma că structura acidului influențează în mică măsură cinetica esterificării cu alcooli, în cataliză acidă.

Bibliografie

1. ONISCU, C., BOTEZ, GH. și NIȚELEA, I., Brevet R.S.R. 61526, 1975.
2. MELNIKOV, V. N., Himia gherbițidov i regulatorov rosta gastenii, Moscova, 1962, p. 301.
3. BĂDILESCU, I., Rev. Chim., 19, nr. 3, 1969, p. 11.
4. MELNIKOV, N. N. și KUKALENKO, S. S., Zhur. Obșcei Khim., 29, 1959, p. 3 744.
5. EMANUEL, N. și KNORRE, D., Cinetique chimique, Mir, Moscova, 1975, p. 173.

Intrat în redacție: 16.II.1983

CONSTANTIN I. CHIRIAC

Sinteze de anhidride ale acizilor carboxilici aromatici la temperaturi joase

C.Z.: 547.58-312

S-au obținut anhidride ale acizilor carboxilici aromatici în condiții de reacție blînde, utilizînd ca reactiv fenildiclorofosfitul în soluție de dimetilformamidă în prezența piridinei.

Using as reagent the phenyldichlorophosphite in solution of dimethylformamide in the presence of pyridine, a series of carboxylic aromatic anhydrides were obtained, under mild conditions of reaction.

Были получены ангидриды ароматических карбоксильных кислот в мягких условиях реакции, применяя в качестве реактива фенилдихлорфосфит в растворе диметилформамида в присутствии пиридина.

Pentru sinteza anhidridelor acizilor carboxilici, în general, și a celor aromatici, în special, se folosește o serie de reactanți, ca de exemplu: BrCN/Py, [1], $(Me_3N)_3$ P/CCl_4, [2], $SOCl_2$/Py, [3], trifluoracetilimidazol [4] și toluensulfoclorură [5].

Într-o lucrare anterioară [6], s-a arătat că fenildiclorofosfitul, în soluție de dimetilformamidă (DMF), este un reactant bun pentru deshidratarea diaroilhidrazinelor la 1,3,4-oxadiazolii corespunzători.

În această lucrare, s-a investigat aplicabilitatea acestui reactant în prezență de piridină, pentru sinteza anhidridelor acizilor carboxilici aromatici.

Partea experimentală

Sinteza anhidridei acidului p-toluic

La 5 ml DMF anhidrizată și răcită la 0—5°C, se adaugă, sub agitare, 1,4 ml (0,01 moli) fenildiclorofosfit. Se întrerupe răcirea și se continuă agitarea, timp de o oră, la temperatura camerei. Se adaugă 2,72 g (0,02 moli) acid *p*-toluic și 3 ml piridină anhidrizată, de asemenea, sub agitare și răcire. După terminarea adăugării, se continuă agitarea, 4—5 ore, la temperatura camerei. La sfîrșitul reacției, soluția obținută se toarnă încet, sub agitare, într-un amestec de gheață cu apă (40—60 ml), cînd precipită anhidrida acidului *p*-toluic. Se filtrează și se spală, de trei ori, cu cîte 10—15 ml apă rece, se usucă la vid, fără încălzire, timp de 2—3 ore, pentru a se îndepărta majoritatea umidității și, apoi, se încălzește puțin, la 30—40°C, pînă la uscare completă. După recristalizare din benzen anhidru, rezultă 2,3 g anhidridă cu p.t. = 94—96°C (randament 91%).

Dr. chim. CONSTANTIN I. CHIRIAC, Institutul de Chimie Macromoleculară, „Petru Poni" — Iași.

Tabelul 1

ANHIDRIDE ALE ACIZILOR CARBOXILICI AROMATICI OBȚINUTE FOLOSIND CA REACTANT ADUCTUL FENILDICLOROFOSFIT — DMF, ÎN PREZENȚĂ DE PIRIDINĂ

Anhidridă[a]	Randament, %[b]	p.t., °C [c]	p.t. (din literatură), °C
$(p-CH_3-C_6H_4-CO)_2O$	91	94—96	94—95 [12]
$(C_6H_5CO)_2O$	87	40—42	41—42 [4]
$(p-CH_3OC_6H_4-CO)_2O$	89	97—98	98—99 [12]
$(m-CH_3-C_6H_4-CO)_2O$	85	70—72	70—71 [12]
$(m-CH_3O-C_6H_4-CO)_2O$	82	64—66	65—66 [12]
$(o-Cl-C_6H_4-CO)_2O$	64	78—80	77—79 [d]
$(p-Cl-C_6H_4-CO)_2O$	62	191—193	192—193 [12]

[a] Produșii au fost identificați prin compararea p.t. și a spectrelor în IR cu mostre autentice.
[b] Randamente calculate față de acidul folosit.
[c] După recristalizare.
[d] Din „Beilstein Handbuch der Organischen Chemie".

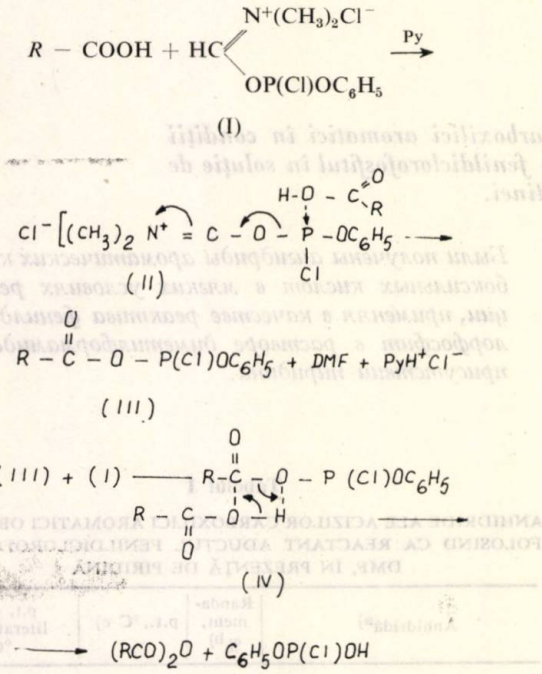
În condiții similare, au fost preparate și celelalte anhidride prezentate în tabelul 1. În cazul anhidridelor acizilor *o*- și *p*-clorobenzoici, a fost necesară o slabă încălzire, la 40—45°C, în același timp de reacție.

Discuții

Fenildiclorofosfitul, avînd un atom de clor foarte reactiv, prin dizolvare în DMF, formează un aduct: $[(CH_3)_2N^+=CH-O-P(Cl)OC_6H_5]^+Cl^-$ [6], similar cu alte cazuri [7, 8]. Acest aduct este reactantul propriu-zis, care reacționează cu acizii carboxilici, în prezență de piridină. Randamente corespunză-

oare se obţin cînd se foloseşte 1 mol fenildiclorofosfit, la 2 moli acid carboxilic. Scăderea cantităţii de fenildiclorofosfit determină scăderea randamentului, ceea ce duce la concluzia că numai un atom de clor este reactiv la temperatură joasă, fapt constatat şi în reacţia de ciclodeshidratare a diaroilhidrazinelor [6].

Se consideră, ca în lucrările [6, 9, 10], că această reacţie implică un mecanism cu două stări de tranziţie, (II) şi (IV):



În acest procedeu, $C_6H_5OP(Cl)OH$ şi PyH^+Cl^- rezultă ca produse secundare, care nu împiedică desfăşurarea normală a reacţiei, asemănător cu alte cazuri [6, 11].

La deshidratarea acizilor carboxilici pe această cale, folosirea DMF este necesară, în calitate de solvent, deoarece acizii carboxilici aromatici sînt greu solubili, iar fără piridină, ca acceptor de acid clorhidric, reacţia nu are loc. Această reacţie prezintă avantajul că are loc la temperatură joasă, pentru anhidridele prezentate în tabelul 1, cu excepţia $(p\text{-}ClC_6H_4CO)_2O$ şi a $(o\text{-}ClC_6H_4CO)_2O$, în cazul cărora este necesară o slabă încălzire la 40—45°C, timp de 4—5 ore.

Un procedeu general de sinteză a anhidridelor acizilor carboxilici, cu acest reactant, constă în adăugarea unui mol fenildiclorofosfit în DMF, uscată şi răcită la 0—5°C, sub agitare. Se continuă agitarea timp de o oră, la temperatura camerei, pînă cînd se formează aductul respectiv. Se adaugă 2 moli acid carboxilic aromatic şi piridină, sub răcire. După această operaţie, se opreşte răcirea şi se continuă agitarea, 4—5 ore, la temperatura camerei, după care soluţia obţinută este turnată peste un amestec de gheaţă cu apă, cînd precipită anhidrida corespunzătoare.

Randamentele anhidridelor obţinute sînt prezentate în tabelul 1 şi variază între 62 şi 91%.

Pe această cale, s-au obţinut anhidride ale acizilor carboxilici aromatici, la temperatură joasa, aplicînd o metodă comodă şi simplă, pentru sinteză acestor compuşi.

Bibliografie

1. WORG, C. M., Synth. Comm., 3, 1973, p. 63.
2. CASTRO, B. şi DORMOY, J. R., Bull. Chem. Soc. France, 1971, p. 3 034.
3. CARPENTER, F. H., J. Am. Chem. Soc., 70, 1948, p. 2 964.
4. STAAB, H. A., Chem. Ber., 95, 1962, p. 2 075.
5. BREWSTER, J. H. şi CIOTTI, C. J., jr., J. Am. Chem. Soc., 77, 1955, p. 6 214.
6. CHIRIAC, C. I., Rev. Roumaine Chim., 27, 1982, p. 935.
7. CRAMER, F. şi WINTER, M., Chem. Ber., 94, 1961, p. 990.
8. BREDEREK, H., Chem. Ber., 92, 1959, p. 837.
9. WALBORSKY, H. M. şi NIZNIK, G. E., J. Org. Chem., 37, 1972, p. 187.
10. LAWTON, E. A. şi McRITCHIE, D. D., J. Org. Chem., 24, 1959, p. 26.
11. CHIRIAC, C. I., Rev. Roumaine Chim., 27, 1982, p. 411.
12. BERLINER, E., J. Am. Chem. Soc., 74, 1952, p. 4 110.

Intrat în redacţie: 31.I.1983

recenzii

A. S. BANCIU: **Descoperiri epocale în chimie.** Ed. Albatros, Bucureşti 1983, 250 pag.

Cartea, apărută în colecţia „Sinteze-Lyceum", este interesantă nu numai pentru specialişti, cărora li se prezintă, în linii mari, principalele etape ale istoriei chimiei, ci şi pentru toţi cei interesaţi şi preocupaţi de evoluţia gîndirii omeneşti, în general.

Spre deosebire de scrierile anterioare în acest domeniu vast şi captivant al istoriei chimiei, autorul leagă marile descoperiri în chimie de contextul istoric al epocii în care au fost făcute, de viaţa şi personalitatea oamenilor care le-au făcut şi urmăreşte efectul unor descoperiri importante asupra contemporanilor şi consecinţele lor asupra chimiei, în general.

Sînt înfăţişate perioade de fertilă imaginaţie şi creativitate, dar nu sînt uitate nici cele de îngheţ şi stagnare, cînd greşeli făcute chiar de marile genii ale chimiei au ţinut pe loc mersul înainte al ştiinţei. Participanţii la această extraordinară „aventură ştiinţifică" sînt înfăţişaţi cu calităţile, pasiunile şi slăbiciunile lor omeneşti, înconjuraţi de admiraţia, indiferenţa sau ingratitudinea contemporanilor lor.

Prima parte a cărţii „Descoperiri cu adînci implicaţii teoretice", arată cum s-au născut, s-au conturat şi fundamentat principiile, teoriile şi legile chimiei. Partea a doua, „Descoperiri şi invenţii cu importante aplicaţii practice", cuprinde istoria celor mai semnificative descoperiri şi invenţii de produse şi procedee chimice, care au făcut posibilă dezvoltarea explozivă a industriei chimice, începînd cu ultima treime a secolului trecut.

Titlul capitolelor este formulat sugestiv; numele prestigios al unui chimist este urmat de cîteva cuvinte care definesc aportul de care este şi va rămîne legat acest nume, dar, în cuprinsul capitolului, nu este uitat niciunul din cei ce, în mod direct sau indirect, au jalonat sau au netezit drumul spre descoperirea respectivă.

Referitor la această apariţie, acad. Ecaterina Ciorănescu Nenitescu menţionează în prefaţa cărţii: „Chimia deţine un loc de frunte în civilizaţia noastră şi merită să fie cunoscut modul în care a ajuns să cucerească acest loc".

D. ŞOTCĂ

IOAN PREJMEREANU
CORNEL-VASILE CULIC

Stabilitatea fotochimică a albitorilor optici de tip stilbentriazinic

C.Z.: 66.085:677.827

S-a studiat stabilitatea fotochimică a unei serii de albitori optici stilbentriazinici, în cazul substituenților aromatici și alifatici, prin determinarea concentrației izomerului trans la echilibru și în urma iradierii unor soluții cu concentrația de 2×10^{-3}, 2×10^{-2} și 2×10^{-1}%, cu radiații UV, timp de 30, 300, 600 și 900 s. Se constată că la timpi suficient de mari de iradiere, indiferent de concentrația soluției, stabilitatea structurilor aromatice este mai scăzută în cazul $R = C_6H_5NH$, decît a structurilor alifatice cu $R = C_6H_{11}NH$.

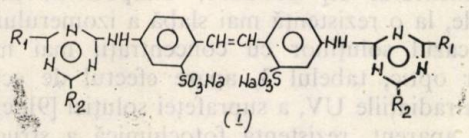
The photochemical stability of a series of stilbentriazinic optical bleaching agents in the case of aromatic and aliphatic substituents was investigated by determining the concentration of the isomer trans at equilibrium and after iradiating some solutions with concentrations of 2×10^{-3}, 2×10^{-2} and 2×10^{-1}% with UV rays for 30, 300, 600 and 900 seconds. At long enough iradiation periods, immaterial of the concentration of the solution, the stability of the aromatic structures is lower in the case $R = C_6H_5NH$ than of the aliphatic structures with $R = C_6H_{11}NH$.

Была исследована фотохимическая устойчивость ряда стильбентриазиных оптических отбелителей с ароматическими и алифатическими заместителями. Для этого определялась концентрация транс-изомера, равновесная и после излучений 2×10^{-3}, 2×10^{-2} и 2×10^{-1}% — ных растворов УФ лучами в течении 30, 300, 600 и 900 сек. Найдено, что при достаточно длительном излучении, независимо от концентрации раствора, ароматические структуры $R=C_6H_5-NH$ менее стабильны чем алифатические $R=C_6H_{11}NH$

Albitorii optici de tip stilbentriazinic prezintă, în soluție, o slabă stabilitate la lumină. Acest fapt se datorește existenței celor două forme stereoizomere, *cis* și *trans*, a derivaților stilbenului, respectiv, a trecerii relativ ușoare a formei *trans* în izomerul *cis*.

Conform teoriei structurii coplanare a albitorilor optici, doar izomerul *trans* prezintă substantivitate pe suporturile textile [1], prezența izomerului *cis* ducînd la o scădere evidentă a gradului de alb [2].

Au fost semnalate unele corelații empirice, bazate pe testări sistematice, în cadrul acestei clase de albitori optici, între natura radicalilor R_1 și R_2 și rezistența fotochimică a albitorilor optici avînd structura generală (I):



(I)

Se știe că, în cazul $R = OCH_3$, OC_2H_5, rezistența la lumină este mult mai mare decît în cazul compușilor de tip $R = C_6H_5NH$, iar rezistențe mici la lumină se observă la produsele care conțin, simultan, grupele NH_2 și C_6H_5NH, C_6H_5NH și *o*-NH $C_6H_4SO_3H$ [3]. S-au realizat, de asemenea, studii asupra descompunerii fotochimice avansate [4] și s-au observat trecerea inițială a izomerului *trans* în *cis*, apoi apariția amoniacului, a ionilor SO_2^{2-}, HSO_4^-, CO_3^{2-} și a acizilor organici reziduali.

Cu ajutorul spectroscopiei în UV, s-a observat, pe o serie mare de albitori optici stilbentriazinici, faptul că o serie de radicali R facilitează conversia izomerului *trans* spre forma *cis* [5, 6]. Astfel, în cazul $R = CH_3NH$, $CH_3(CH_2)_2NH$, $CH_3(CH_2)_6NH$, $C_6H_5CH_2NH$, $C_6H_{11}NH$, izomerizarea are loc ușor, pe cînd în cazul $R = C_6H_5NH$, $CH_3OC_6H_4NH$, ClC_6H_4NH, $O_2NC_6H_4NH$, $CH_2=CHNH$, $C_6H_5CH=CHNH$, izomerizarea are loc mai greu, albitorii optici respectivi avînd o stabilitate fotochimică mai mare. Deoarece scăderea sau creșterea extincției în spectrul în UV al izomerilor *cis* sau *trans*, în urma iradierii cu lumină naturală sau cu UV, constituie doar o apreciere relativă a rezistenței fotochimice a unui albitor optic, apare necesitatea determinării exacte a concentrației celor doi izomeri, inițial și

Chim. IOAN PREJMEREANU și chim. CORNEL-VASILE CULIC, Întreprinderea de Medicamente și Coloranți „Sintofarm" — București.

după iradiere, la timpi şi concentraţii egale pentru toate structurile investigate.

Partea experimentală

S-au studiat 17 albitori optici cu radicalii *R* de natură alifatică sau aromatică, determinîndu-se, pe baza metodei iradierii amestecului de izomeri *cis-trans*, la echilibru, cu radiaţii UV [7], concentraţiile iniţiale ale izomerului *trans* şi concentraţia, respectiv, scăderea procentuală a cantităţii acestui izomer, după o iradiere cu radiaţii UV, pe întreaga serie investigată. Există şi alte metode [8] de determinare a concentraţiei izomerilor *cis-trans* la echilibru, dar acestea necesită purificări şi separări laborioase, ceea ce implică apariţia factorului timp în procesul fotochimic, care ar denatura rezultatele reale din momentul iradierii. Structurile investigate au fost grupate în două serii paralele, cu R_2 identic pentru fiecare pereche de compuşi, R_1 fiind, pe rînd, de natură alifatică sau aromatică (pe cicluri de 6 atomi de carbon), respectiv, ciclohexilamină şi anilină, conform tabelului 1.

Tabelul 1

Nr. compus	R_1	R_2
II	C_6H_5NH	p-$NHC_6H_4SO_3H$
III	$C_6H_{11}NH$	p-$NHC_6H_4SO_3H$
IV	C_6H_5NH	m-$NHC_6H_4SO_3H$
V	$C_6H_{11}NH$	m-$NHC_6H_4SO_3H$
VI	C_6H_5NH	o-$NHC_6H_4SO_3H$
VII	$C_6H_{11}NH$	o-$NHC_6H_4SO_3H$
VIII	C_6H_5NH	$NHC_6H_3(SO_3H)_2$ (2,5)
IX	$C_6H_{11}NH$	$NHC_6H_3(SO_3H)_2$ (2,5)
X	C_6H_5NH	p-$OC_6H_4SO_3H$
XI	$C_6H_{11}NH$	p-$OC_6H_4SO_3H$
XII	C_6H_5NH	morfolină
XIII	$C_6H_{11}NH$	morfolină
XIV	C_6H_5NH	NH_2
XV	$C_6H_{11}NH$	NH_2
XVI	C_6H_5NH	C_6H_5NH
XVII	$C_6H_{11}NH$	$C_6H_{11}NH$

Pe structurile prezentate, s-a studiat stabilitatea fotochimică în soluţie apoasă, determinîndu-se concentraţiile iniţiale ale izomerului *trans* la echilibru (C_T), iar apoi, concentraţiile după iradiere (C'_T), cu o lampă de UV, timp de 30 şi respectiv, 300 s, la concentraţia de 2×10^{-3}% albitor optic în soluţie. Concentraţia izomerului *trans* a fost exprimată considerînd suma *cis-trans* ca reprezentînd 100%. Datele obţinute sînt prezentate în tabelul 2.

De asemenea, s-au determinat concentraţiile izomerului *trans* după iradiere şi în cazul soluţiilor mai concentrate, respectiv, de 2×10^{-2} şi 2×10^{-1} %, rezultatele fiind prezentate în tabelul 3.

Tabelul 2

Nr. compus	C_T	C'_T, 30 s	Scădere, %	C'_T, 300 s	Scădere, %
II	29,8	28,5	5,03	11,3	62,08
III	42,4	41,0	3,30	25,7	39,39
IV	28,8	23,2	19,44	12,2	57,64
V	26,5	19,7	25,66	13,3	49,81
VI	30,8	29,6	3,90	11,9	61,36
VII	28,6	22,1	22,73	13,5	52,80
VIII	30,3	28,5	5,94	8,1	73,27
IX	33,6	25,5	24,11	12,1	63,99
X	37,1	31,5	15,09	15,3	58,76
XI	59,0	56,9	3,56	31,7	46,27
XII	22,3	17,4	21,08	8,2	63,23
XIII	61,0	49,3	19,18	26,6	56,39
XIV	29,5	26,4	10,51	17,1	42,03
XV	59,4	53,0	10,77	36,5	38,55
XVI	54,6	53,8	1,47	23,5	56,96
XVII	60,8	52,0	14,47	33,6	44,74

Tabelul 3

Nr. compus	C_T	2×10^{-2}%				2×10^{-1}%	
		C'_T, 300 s	scădere, %	C'_T, 600 s	scădere, %	C'_T, 900 s	scădere, %
II	29,8	27,2	8,72	20,7	30,54	28,9	3,02
III	42,4	40,4	4,72	36,2	14,62	42,3	0,24
IV	28,8	27,2	5,56	21,2	26,39	28,8	0
V	26,5	25,6	3,40	17,7	33,21	26,5	0
VI	30,8	27,7	10,06	22,1	28,25	30,8	0
VII	28,6	26,5	10,89	22,1	22,73	28,5	0,35
VIII	30,3	28,7	5,28	18,7	38,28	29,8	1,65
IX	33,6	29,6	11,90	20,2	39,88	33,5	0,30
X	37,1	31,5	15,09	22,5	39,35	36,5	1,62
XI	59,0	52,4	11,19	42,3	28,31	59,0	0
XII	22,3	21,1	5,38	16,1	27,80	22,0	1,35
XIII	61,0	54,5	10,66	44,0	26,23	61,0	0
XIV	29,5	28,0	5,08	26,0	11,86	28,9	2,03
XV	59,4	57,3	3,54	52,4	11,78	59,4	0
XVI	59,6	—	—	—	—	—	—
XVII	60,8	—	—	—	—	—	—

Interpretarea rezultatelor

Se observă din tabelul 2 că, la concentraţia de 2×10^{-3} % şi la un timp de iradiere scurt, 30 s, nu există o dependenţă sistematică între stabilitatea fotochimică a izomerului *trans* şi caracterul aromatic al substituenţilor, semnalată de alţi autori [5, 6], în cazurile $R_2 = p$-$NH\,C_6H_5SO_3H$, p-$OC_6H_4SO_3H$ şi morfolină, rezistenţa la izomerizare fiind mai mică pentru $R_1 = C_6H_5NH$, decît pentru $R_1 = C_6H_{11}NH$ (structurile II—III, X—XI şi XII—XIII). La timpi mai mari de iradiere, 300 s, caracterul aromatic al substituentului R_1 conduce, dimpotrivă, în toate cazurile, la o rezistenţă mai slabă a izomerului *trans*.

În cazul soluţiilor cu concentraţii mai mari în albitor optic, tabelul 3, apare efectul de ecranare, pentru radiaţiile UV, a suprafeţei soluţiei [9], crescînd astfel, aparent, rezistenţa fotochimică a structurilor respective. În cazul soluţiilor cu concentraţia de 2×10^{-2}%, se observă fenomenul constatat anterior: odată cu creşterea timpului de iradiere, de la 300 la 600 s, scade mai accentuat cantitatea de izomer *trans*, în cazul R_1 = aromatic (anilină), decît în

cazul R_1 = alifatic (ciclohexilamină). La concentrații de $2 \times 10^{-1}\%$, stabilitatea fotochimică a soluției de albitor optic este foarte mare. În cazul a 5 perechi din 7, regula enunțată anterior se verifică.

Concluzii

Rezultatele prezentate duc la concluzia că, la un timp suficient de mare de iradiere, aromatizarea substituenților duce la scăderea rezistenței fotochimice a izomerului *trans*, rezultatele aparent contrare observate la timpi scurți de iradiere fiind, probabil, datorate unei energii de activare mai mari pentru realizarea stării de tranziție. Viteza de trecere din starea de tranziție spre izomerul *cis* este, însă, în toate cazurile, mai mare decît spre izomerul *trans*.

Din datele prezentate apare clar că stabilitatea fotochimică a albitorilor optici stilbentriazinici depinde de ambii substituenți R_1 și R_2 ai ciclurilor triazinice, că aromatizarea unuia dintre ei (de tip ciclohexilfenil) duce la scăderea rezistenței fotochimice a izomerului *trans*, dar că această regulă nu se poate aplica între structuri în care diferă și radicalul R_2. Energia de activare a stării de tranziție crește pentru R_2, din seria acizilor anilinsulfonici, în funcție de poziția grupei sulfonice, în ordinea meta-para-orto, pentru R_1 aromatic, și, respectiv, meta-orto-para, pentru R_1 alifatic. Viteza de izomerizare *trans-cis* cea mai ridicată (în cazul $R_1 = C_6H_5NH$) în cadrul seriei este cea a izomerului orto, așa cum indică și alți autori [3].

Observații

Toate manipulările soluțiilor de albitori optici s-au realizat în absența luminii, iradierile fiind efectuate controlat, cu o lampă cu cuarț de tip Hanau. Spectrele de absorbție în UV s-au înregistrat pe un spectrofotometru de tip Spekol.

Bibliografie

1. *** Ciba Rundsch 1960, 26.
2. THEIDEL, H., Melliand Textilber, 5, 1964, p. 514.
3. IABE și HAIASI, Koyo Kagaku Zasshi, 12, 1957, p. 1546. I, 1958.
4. MATSUO, M. și SAKAGUCHI, T., Nippon Kagaku Kaishi, 10, 1982, p. 1994, C.A. 78, 19 595.
5. YAMASHITO, Y., Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 29, nr. 5, 1971, p. 519, C.A. 76, 60 909.
6. YAMASHITO, Y., Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 28, nr. 10 1970, p. 1025, C.A. 74, 113 191.
7. PREJMEREANU, I., Rev. Chim. 34, nr. 5, 1983, p. 403.
8. WELLER, W. T., J.S.D.C., 95, nr. 5, 1979, p. 187.
9. WAGNER, A., Fachorgan Textilveredlung, 19, 1964, p. 466.

Intrat în redacție: 26.IV.1983

recenzii

* * * Primenenie lakokrasocinîh materialov dlia zaşcitî metallov ot korrozii. Sbornik naucinîh trudov. **Utilizarea de lacuri și vopsele pentru protecția anticorosivă a metalelor. Culegere de lucrări științifice.** Editura Naukova Dumka, Kiev, 1983, 71 pag.

Culegerea recenzată are ca scop popularizarea unor rezultate recente ale cercetării științifice din domeniul protecției anticorosive a metalelor. Se discută metodele de obținere și proprietățile unor lacuri și vopsele noi, procesele tehnologice de aplicare a acestora în calitate de acoperiri de protecție. O atenție deosebită se acordă problemelor de economisire a metalelor cu ajutorul acoperirilor anticorosive, măririi duratei de funcționare a aparaturii și construcțiilor din metale feroase și neferoase, precum și a instalațiilor din beton armat, exploatate în mediile agresive din industriile chimică, petrochimică, metalurgică, în construcțiile navale, în diferitele construcții și utilaje din agricultură etc.

Culegerea conține 10 lucrări științifice. În prima lucrare, intitulată „Orientări în dezvoltarea și eficacitatea utilizării acoperirilor din lacuri și vopsele pentru protecția anticorosivă a metalelor", se analizează situația actuală și principalele direcții de dezvoltare a fabricării și utilizării de lacuri și vopsele sintetice. Se acordă atenție deosebită eficacității folosirii acestor materiale în diferite ramuri ale economiei și măsurilor care asigură utilizarea lor rațională și economică.

Următoarea lucrare este consacrată problemelor de întărire a straturilor protectoare pe metale, cu ajutorul metodelor chimice și de radiație. Se trec în revistă datele din literatura de specialitate cu privire la polimerizarea în strat subțire, tipurile compozițiilor de filme utilizate pentru formarea straturilor de protecție la suprafața metalelor cu ajutorul metodelor chimice și de radiație și perspectivele de dezvoltare a acestei tehnologii. În lucrarea „Mobilitatea moleculară și adeziunea polimerilor la suprafețe metalice", sînt descrise rezultatele cercetărilor în această problemă. S-a stabilit că mobilitatea moleculară și adeziunea depind de lungimea moleculelor grefate pe suprafața materialului de umplutură (aerosil) modificat. Acesta funcționează atît ca plastifiant, cît și ca agent de întărire și determină un caracter deosebit de desfășurare a proceselor de relaxare dielectrică. Mecanismul protecției anticorosive cu ajutorul acoperirilor adezive, realizate prin depunerea simultană a polimerului prin electroforeză, și a unui metal pe cale electrochimică, constituie obiectul următoarei lucrări. Polimerul sau oligomerul respectiv trebuie să conțină grupe funcționale active. Utilizarea acoperirilor de acest fel permite să se reducă, în mare măsură, consumul de metale neferoase, scumpe și deficitare.

Următoarea lucrare este intitulată „Posibilitățile tehnologice de utilizare a compozițiilor polimere Sprut, în cadrul realizării protecției anticorosive și al lucrărilor de reparare a construcțiilor metalice", analizîndu-se proprietățile compozițiilor menționate, particularitățile și eficacitatea folosirii lor în diferite ramuri industriale, mai ales, în industria de petrol și gaze și de construcții navale.

În lucrarea „Protecția anticorosivă a construcțiilor metalice din intreprinderi zootehnice", se propun noi măsuri de protecție eficace, prin utilizarea lacurilor și a vopselelor elaborate recent, cît și a celor tradiționale.

Autorii lucrării „Noi compoziții poliuretanice pentru obținerea acoperirilor de protecție" arată că aceste compoziții și acoperirile realizate din ele oferă o protecție contra coroziunii atmosferice și chimice mai bună — după unii indicatori — în comparație cu emailul indigen și din import.

În următoarea lucrare, se descrie un grad de protecție, pe bază de hidrolizat al silicatului de etil, în calitate de liant, și praf de zinc, în calitate de material activ de umplutură; se recomandă utilizarea acestui grund pentru protecția materialelor laminate, în timpul transportului, depozitării și montajului.

„Acoperiri anticorosive cu rezistență chimică ridicată în medii agresive" este titlul lucrării în care se descriu cercetările privind utilizarea emailului poliuretanic modificat XB-794, recomandat pentru medii foarte corosive, ca pesticide, îngrășăminte, alte medii acide și alcaline. Ultima lucrare este consacrată examinării proprietăților fizico-mecanice și rezistenței la coroziunea atmosferică a acoperirilor polimere de tip mastic, pe bază de rășini poliesterice nesaturate. S-a demonstrat că aceste materiale pot fi utilizate pentru protecția anticorosivă a punților metalice, în construcții navale.

Avînd în vedere importanța pe care o prezintă problema combaterii coroziunii, în economia națională a țării noastre și în industria chimică, în mod special, cartea recenzată poate fi recomandată ca fiind foarte utilă cadrelor tehnice care lucrează în acest domeniu.

TAMARA AMBRUȘ

AURELIAN CĂLUȘARU
CONSTANTIN VOLANSCHI

Expresia matematică nenumerică a structurii și reacțiilor chimice.

II. Operatori matriceali de reacție și metrica chimică

C.Z.: 541.6.001.24

În concepția extinsă a noțiunii de izomerie, o reacție chimică se compune din două părți, care fac parte din același ansamblu izomer de molecule. În acest fel, ambele părți se pot exprima prin matrice BE de aceeași dimensiune. Transformarea reactanților în produși de reacție implică o rearanjare a electronilor de valență, rearanjare exprimată prin matricea de reacție, notată cu R. Această matrice este operatorul care transformă matricea reactanților pentru a se obține matricea corespunzătoare produșilor de reacție. Spre deosebire de matricele BE, operatorul de reacție conține elemente matriceale pozitive și negative, primele exprimînd formarea de legături, iar ultimele, ruperea legăturilor covalente. Se introduce noțiunea de metrică chimică, după care « distanța chimică» arată drumul cel mai probabil de reacție. Distanța chimică se calculează din suma modulelor elementelor de matrice R. Prin acțiunea operatorului de reacție asupra matricelor reactanților, se pot folosi calculatoarele, pentru a exprima orice reacție chimică ce caracterizează orice ansamblu izomer de molecule.

In the frame of extended isomerism conception a chemical reaction is composed of two parts, belonging to the same isomeric ensemble of molecules. In this way, both parts can be expressed as bond and electron (BE) matrices of the same dimension. The conversion of educts into products implies a rearrangement of the valence electrons; this rearrangement is expressed by the reaction matrix, designed by R. This matrix is the operator which transforms the educt matrix in order to obtain the corresponding matrix of the reaction products. Unlike the BE matrices, the reaction operator contains positive and negative entries, the first ones expressing bond formation, and the last ones the breaking of the covalent bonds. The conception of chemical metrics is introduced, according to whom the "chemical distance" shows the most probable reaction path. The chemical distance is calculated by summing the R matrix entries. By action of the operator of reaction on the educt matrices the computers can be used for the determining of any chemical reaction, characterising any isometric ensemble of molecules.

В распространённой концепции понятия изомерии химическая реакция состоит из двух частей, принадлежащих одному и тому же изомерному ансамблю молекул. Таким образом обе части могут выражаться через матрицу BE тех же размеров. Превращение реактантов в продукты реакции подразумевает перегруппировку валентных электронов, выражаемую через матрицу реакции, обозначенную R. Эта матрица является оператором, превращающим матрицу реактантов для получения матрицы, соответствующей продуктам реакции. В отличии от матриц BE, оператор реакции содержит позитивные и негативные матричные элементы; первые из них выражают образование связей, а последние — разрыв ковалентных связей. Вводится понятие химической матрицы, согласно которому « химическое расстояние» показывает наиболе вероятный путь реакции. Химическое расстояние рассчитывают из суммы модулей элементов матрицы R. Действием оператора реакции на матрицы реактантов можно применять калькуляторы для того, чтобы выражать любую химическую реакцию, характеризующую любой изомерный ансамбль молекул.

În prima parte a acestei serii de lucrări [1] s-a arătat că structurile moleculare pot fi scrise sub formă de matrice care conțin o cantitate determinată de informație. Pentru scopuri de documentație este suficientă matricea de adiacență care exprimă forma cea mai simplă a grafului reprezentat de formula de structură, în care atomii sînt nodurile grafului, iar legăturile drumurile care reunesc aceste noduri; în cazul moleculelor organice nu se iau în conside-

Partea I a apărut în: Rev. Chim., **35** nr. 4, 1984, p. 307

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU, ICECHIM — București.
Chim. CONSTANTIN VOLANSCHI, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.

rație atomii de hidrogen. Pentru introducerea datelor în calculator G l u c k [2] a găsit un procedeu eficient și economic, iar M o r g a n [3] a propus un algoritm cu ajutorul căruia se poate recunoaște în mod univoc dacă o structură a fost înmagazinată în memoria calculatorului.

Pentru rezolvarea problemelor intrinseci ale chimiei cu ajutorul calculatoarelor este necesar să se folosească matricea care conține informația cea mai completă a structurii, luînd în considerație atît numărul de legături interatomice, cît și numărul electronilor neparticipanți la legături ai fiecărui atom din moleculă. S-a arătat în prima parte [1] că această informație este inclusă în așa-numitele matrice BE (Bond and Electron Matrices), care reprezintă pseudograful moleculei considerate.

Dacă se pune problema descrierii matematice, nu numai a unei structuri moleculare, ci și a unei reacții chimice este necesar să se definească unele noțiuni de bază cum sînt: familia unui ansamblu de molecule, notată FIEM (Family of Isomeric Ensemble of Molecules) și extinderea concepției de izomerie.

1. Ansamble izomere de molecule

În cazul unei reacții chimice participă inițial un grup de molecule sau un ansamblu de molecule, EM (Ensemble of Molecules), iar final se obține un alt grup al aceluiași ansamblu. Este important să se ia în considerație faptul simplu cunoscut, că după transformarea chimică se conservă atît speciile atomice, cît și numărul acestor specii. Cu alte cuvinte prima și a doua parte a componentelor unei reacții chimice au aceeași formulă brută. Se consideră deci formula brută a tuturor componentelor ce intră în reacție și nu a unei molecule izolate. În general ansamblele de molecule care au aceeași formulă brută se numesc ansamble izomere de molecule. Totalitatea ansamblelor izomere formează o familie a ansamblelor izomere de molecule, FIEM. Dacă întreaga colecție de atomi se notează cu A, atunci toate ansamblele care pot fi formate cu aceeași formulă brută $<A>$, reprezintă familia ansamblelor izomere de molecule.

Ca exemplu se poate lua secvența reacțiilor cu formula brută între paranteze [4]:

$$HCN + Cl_2 = ClCN + HCl \qquad < CHCl_2N > \qquad (1)$$

$$NH_3 + ClCN = H_2NCN + HCl \qquad < CH_3ClN_2 > \qquad (2)$$

$$H_2NCN + H_2O = H_2NCONH_2 \qquad < CH_4N_2O > \qquad (3)$$

$$HCN + Cl_2 + NH_3 + H_2O = H_2NCONH_2 + HCl + HCl \qquad < CH_6Cl_2N_2O > \qquad (4)$$

Reacția (4) totalizează reacțiile (1) — (3), incluzîndu-se în formula brută $<CH_6Cl_2N_2O>$.

În condițiile menținerii secvenței reacțiilor (1)—(3) în aceeași FIEM, se scriu în fiecare etapă și moleculele ce nu participă direct în etapa considerată, dar care participă într-una din treptele reacției globale:

$$HCN + Cl_2 + H_2O \rightarrow ClCN + HCl + NH_3 + H_2O \rightarrow \rightarrow H_2NCN + HCl + HCl + H_2O \rightarrow \rightarrow H_2NCONH_2 + HCl + HCl \qquad (5)$$

Evident, modul de a scrie în acest fel reacțiile este o convenție cu ajutorul căreia se mențin formal toate etapele în cadrul unei FIEM și nu semnifică o coexistență a unor specii ca HCl și NH_3 în cadrul unui sistem real.

2. Operatori matriceali de reacție

S-a arătat în prima parte [1] că o matrice BE conține informația completă, atît asupra numărului de legături, cît și asupra electronilor neparticipanți la legăturile chimice. Ținînd seamă de definiția FIEM rezultă că în reacțiile chimice produșii care reacționează și produșii rezultanți aparțin aceleiași FIEM în care numărul total al electronilor de valență care participă în legături se menține constant.

S-a întocmit o listă a „schemelor de valență" [4, 5] care arată modul în care se pot lega atomii care participă în structura moleculelor organice și anorganice (tabelul 1). În acest fel orice linie a matricei care corespunde eductului (B) și produsului (E) al reacției chimice B → E corespunde unei scheme de reacție din tabelul 1.

Într-o matrice BE elementele diagonale b_{ii} reprezintă electronii neparticipanți în legăturile chimice, iar elementele nediagonale b_{ij} din linia i și coloana j reprezintă legătura dintre doi atomi legați covalent A_i și A_j în EM(A). Matricele BE sînt simetrice deoarece legătura $A_i—A_j$ este aceeași cu legătura $A_j—A_i$ și deci $b_{ij} = b_{ji}$.

O reacție chimică se poate considera, pe baza definițiilor menționate, ca o conversie a unui EM în alt EM izomer, printr-o redistribuție a elementelor de valență. Această redistribuție electronică nu modifică nici entitatea atomică și nici numărul total de electroni. În termeni matriceali o reacție chimică implică transformarea unei matrice într-o altă matrice în care se păstrează atît indexarea liniilor și coloanelor, cît și suma tuturor elementelor matricei. Această transformare se poate reprezenta în modul cel mai general prin schema:

$$EM(B) \rightarrow EM(E) \qquad (6)$$

Se pune problema naturii operatorului care exprimă această transformare, reprezentată astfel:

$$B + R = E \qquad (7)$$

O reacție chimică este reprezentată aici ca o sumă de matrice în care suma elementelor matricei de transformare R, trebuie să fie egală cu zero. Acțiunea matricei R este de a redistribui electronii în cadrul unei molecule (izomerizare moleculară) sau în cadrul unui ansamblu izomer de molecule (reacție chimică).

Dacă se consideră suma elementelor matriceale, atunci se poate scrie relația:

$$s = \sum_{ij} b_{ij} = \sum_{ij} e_{ij} = \sum_{ij} b_{ij} + \sum_{ij} r_{ij} \qquad (8)$$

în care cu b_{ij} s-au notat elementele matricei eductului, cu e_{ij} elementele matricei produsului de reacție,

Tabelul 1

LISTA SCHEMELOR DE VALENȚĂ

Nr.	Simbol	Electroni liberi	Schema de valență, legătura σ	π	2π	Elementul atomic	Structura
v1	$\|\overline{X}\|$	8	0	0	0	F, Cl, Br, I, O	$\|\overline{F}\|^{\ominus}$, ···, $\|\overline{O}\|^{2\ominus}$
v2	$-\overline{X}\|$	6	1	0	0	O, S, Cl, Br, I, F, ···	$-\overline{O}\|^{\ominus}$, ···, $-\overline{Cl}\|$, ···
v3	$-\overline{X}-$	4	2	0	0	O, S, N, I, ···	$-\overline{O}-$, ···, $-\overline{N}-^{\ominus}$, $-\overline{I}-^{\oplus}$
v4	$=\overline{X}$	4	0	1	0	O, S, N, ···	$=\overline{O}$, $=\overline{S}$, $=\overline{N}^{\ominus}$
v5	$-\overline{X}<$	2	3	0	0	N, P, C, S, As, ···	$-\overline{N}<$, $-\overline{C}<^{\ominus}$, $-\overline{S}<^{\oplus}$, ···
v6	$=\overline{X}-$	2	1	1	0	N, P, (S), ···	$=\overline{N}$, $=\overline{P}-$, ···
v7	$=\overline{X}<$	2	2	1	0	S, ···	$=\overline{S}<$
v8	$\equiv\overline{X}$	2	0	0	1	N, C, O, ···	$\equiv\overline{N}$, $\equiv C|^{\ominus}$, $\equiv\overline{O}^{\oplus}$
v9	$-X$	0	1	0	0	H	$-H$
v10	$-X-$	0	2	0	0	Be, ···	$-Be-$
v11	$-X<$	0	3	0	0	C, B, Al, ···	$>C^{\oplus}$, $-B<$, $-Al<$
v12	$>X<$	0	4	0	0	C, N, Si, B, P, S, Mn, Al, Ni, Co, ···	$>C<$, $>\overset{\oplus}{N}<$, $>Si<$, $>\overset{\oplus}{P}<$, $>\overset{\ominus}{Al}<$, ···
v13	$>X=$	0	2	1	0	C, N, B, ···	$>C=$, $>\overset{\oplus}{N}=$, $>\overset{\ominus}{B}=$
v14	$-X\equiv$	0	1	0	1	C, N	$-C\equiv$, $-\overset{\oplus}{N}\equiv$
v15	$=X=$	0	0	2	0	C, N	$=C=$, $=\overset{\oplus}{N}=$
v16	$>X<$	0	5	0	0	P	$>P<$
v17	$>X<$	0	6	0	0	S, Si, Sb, ···	$>S<$ $>Si<$
v18	$=X\lessgtr$	0	0	3	0	S	$=S\lessgtr$
v19	$>X\lessgtr$	0	2	2	0	S	$>S\lessgtr$

iar cu r_{ij} elementele matricei de reacție. Relația (8) are sens numai cu condiția:

$$\sum_{ij} r_{ij} = 0 \qquad (9)$$

În timp ce nici un element de matrice b_{ij} sau e_{ij} nu poate fi un număr negativ, elementele r_{ij} sînt pozitive și negative, astfel încît să fie satisfăcută relația (9). Această relație este evidentă dacă se ține seamă că în reacțiile chimice nu se creează și nici nu se anihilează electroni, aceștia din urmă fiind supuși unui proces de rearanjare. Se pune problema sensului fizic ce corespunde atribuirii de semn elementelor matriceale r_{ij} În orice transformare chimică se produc perechi de procese inverse ca: donarea și acceptarea de electroni, ruperea și formarea de legături, scindarea în radicali liberi și recombinarea de radicali etc. În mod convențional se atribuie semnul — (minus) cedării de electroni (rupere de legături, scindare în radicali etc.) și semnul + (plus) acceptării de electroni (formare de legături, recombinare de radicali etc.).

Ca exemplu se ia reacția chimică următoare a sintezei cianhidrinei formaldehidei:

$$\underset{\text{I}}{H^1-C^2(H^3)=\overline{O}^4} + \underset{\text{II}}{H^5-C^6\equiv N|^7} \longrightarrow \underset{\text{III}}{H^1-C^2(H^3)(C^6\equiv N|^7)-\overline{O}^4-H^5} \qquad 10\ (a)$$

În formă matriceală reacția (10 a) se scrie:

$$B_{I-II} + R_{I-II} = E_{III} \qquad (11\ a)$$

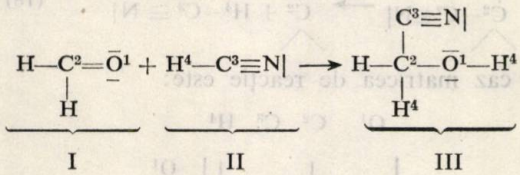
în care:

$$B_{I-II} = \begin{array}{c} \\ H^1 \\ C^2 \\ H^3 \\ O^4 \\ H^5 \\ C^6 \\ N^7 \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccccccc} H^1 & C^2 & H^3 & O^4 & H^5 & C^6 & N^7 \end{array} \\ \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 2 \end{bmatrix} \end{array}$$

$$E_{III} = \begin{array}{c} \begin{matrix} H^1 & C^2 & H^3 & O^4 & H^5 & C^6 & N^7 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 4 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 2 \end{bmatrix} \begin{matrix} H^1 \\ C^2 \\ H^3 \\ O^4 \\ H^5 \\ C^6 \\ N^7 \end{matrix} \end{array}$$

$$R_{I+II \rightarrow III} = \begin{array}{c} \begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & +1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & +1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & +1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \end{matrix} \end{array}$$

Se poate observa că matricele B_{I-II}, E_{III} şi $R_{I-II \rightarrow III}$ conţin mai multe elemente decît este nevoie pentru a caracteriza reacţia chimică, deoarece în matricea de transformare $R_{I-II \rightarrow III}$ liniile, respectiv coloanele 1, 3, 7 conţin numai elemente nule. Matricea conţine deci elemente semnificative pentru reacţie numai în liniile/coloanele 2, 4, 5, 6 şi deci matricea 7×7 se poate transforma într-o matrice 4×4. În acest scop se numerotează în reacţie numai atomii care sînt implicaţi în ruperea şi formarea de legături:



În formă matriceală relaţia (10 b) este reprezentată acum astfel:

$$\begin{array}{c} \begin{matrix} O^1 & C^2 & C^3 & H^4 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 4 & 2 & & \\ 2 & & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} O^1 \\ C^2 \\ C^3 \\ H^4 \end{matrix} \end{array} + \begin{array}{c} \begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} & -1 & & 1 \\ -1 & & 1 & \\ & 1 & & -1 \\ 1 & & -1 & \end{bmatrix} \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{matrix} \end{array} =$$

$$\begin{array}{c} \begin{matrix} O^1 & C^2 & C^3 & H^4 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 4 & 1 & & 1 \\ 1 & & 1 & \\ & 1 & & \\ 1 & & & \end{bmatrix} \begin{matrix} O^1 \\ C^2 \\ C^3 \\ H^4 \end{matrix} \end{array} \quad (11\ b)$$

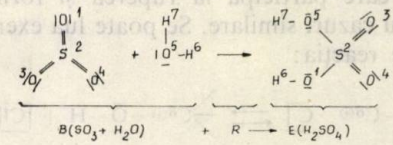
Elementele nule nu au mai fost notate pentru a simplifica şi mai mult modul de scriere.

În cazul izomerizărilor moleculare situaţia este similară. Ca exemplu se ia reacţia de izomerizare a acidului cianhidric de la forma nitrilică la cea izonitrilică:

$$B(H\bar{C}N) + R = E(HN\bar{C}) \quad (12\ a)$$

$$\begin{array}{c} \begin{matrix} H^1 & C^2 & N^3 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} & 1 & \\ 1 & & 3 \\ & 3 & 2 \end{bmatrix} \end{array} + \begin{array}{c} \begin{matrix} 1 & 2 & 3 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} & -1 & 1 \\ -1 & 2 & \\ 1 & & -2 \end{bmatrix} \end{array} = \begin{array}{c} \begin{matrix} H^1 & C^2 & N^3 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} & & 1 \\ & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{bmatrix} \end{array} \quad (12\ b)$$

Evident scrierea matriceală se aplică şi reacţiilor din chimia anorganică. Se ia ca exemplu formarea acidului sulfuric din trioxid de sulf şi apă:



$$\begin{array}{c} \begin{matrix} O^1 & S^2 & O^3 & O^4 & O^5 & H^6 & H^7 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 4 & 2 & & & & & \\ 2 & & 2 & 2 & & & \\ & 2 & 4 & & & & \\ & 2 & & 4 & & & \\ & & & & 4 & 1 & 1 \\ & & & & 1 & & \\ & & & & 1 & & \end{bmatrix} \begin{matrix} O^1 \\ S^2 \\ O^3 \\ O^4 \\ O^5 \\ H^6 \\ H^7 \end{matrix} \end{array} +$$

$$+ \begin{array}{c} \begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} & & -1 & & & & 1 \\ -1 & & & & 1 & & \\ & & 1 & & & & -1 \\ & & & & & & \\ 1 & & & & -1 & & \end{bmatrix} \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \end{matrix} \end{array} =$$

$$= \begin{array}{c} \begin{matrix} O^1 & S^2 & O^3 & O^4 & O^5 & H^6 & H^7 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 4 & 1 & & & & & 1 \\ 1 & & 2 & 2 & 1 & & \\ & 2 & 4 & & & & \\ & 2 & & 4 & & & \\ & 1 & & & 4 & 1 & \\ & & & & 1 & & \\ 1 & & & & & & \end{bmatrix} \begin{matrix} O^1 \\ S^2 \\ O^3 \\ O^4 \\ O^5 \\ H^6 \\ H^7 \end{matrix} \end{array} \quad (13\ b)$$

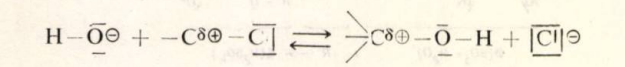
Întrucît matricea $R(SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4)$ are liniile, respectiv coloanele 3, 4 şi 6 numai cu elemente nule, reacţia (13) poate fi scrisă în forma matriceală astfel:

$$\begin{array}{c} \begin{matrix} O^1 & S^2 & O^5 & H^7 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 4 & 2 & & \\ 2 & & & \\ & & 4 & 1 \\ & & 1 & \end{bmatrix} \begin{matrix} O^1 \\ S^2 \\ O^5 \\ H^7 \end{matrix} \end{array} + \begin{array}{c} \begin{matrix} 1 & 2 & 5 & 7 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} & -1 & & 1 \\ -1 & & 1 & \\ & 1 & & -1 \\ 1 & & -1 & \end{bmatrix} \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 5 \\ 7 \end{matrix} \end{array} =$$

$$= \begin{array}{c} \begin{matrix} O^1 & S^2 & O^5 & H^7 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 4 & 1 & & 1 \\ 1 & & 1 & \\ & 1 & 4 & \\ 1 & & & \end{bmatrix} \begin{matrix} O^1 \\ S^2 \\ O^5 \\ H^7 \end{matrix} \end{array} \quad (13\ c)$$

Din cele trei exemple date rezultă că simplificarea formei matriceale este cu atît mai semnificativă cu cît molecula este mai mare şi are centre de reacţie mai puţine. În cazul moleculelor mici, ca şi al reacţiilor ce le implică (reacţia (12)), simplificările nu mai sînt posibile, deoarece o rearanjare a unui singur

atom implică regrupări ale totalității atomilor din moleculă. O importanță particulară reprezintă ceea ce s-a numit centrul de reacție. În realitate matricele R sînt generate exclusiv de existența acestor centre. O reacție chimică se poate simplifica în mod considerabil dacă se ține seamă numai de acei atomi din moleculă care participă la ruperea și formarea de legături, sau cazuri similare. Se poate lua exemplul reprezentat de reacția:



(14 a)

cu exprimarea matriceală simplificată:

$$\begin{matrix} O^1 & C^2 & Cl^3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} 1 & 2 & 3 \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} 6 & & \\ & & 1 \\ & 1 & 6 \end{bmatrix} \begin{matrix} O^1 \\ C^2 \\ Cl^3 \end{matrix} + \begin{bmatrix} -2 & 1 & \\ 1 & & -1 \\ & -1 & 2 \end{bmatrix} \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{matrix} = \qquad (14\text{ b})$$

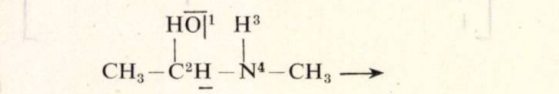
$$\begin{matrix} O^1 & C^2 & Cl^3 \end{matrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 4 & 1 & \\ 1 & & \\ & & 8 \end{bmatrix} \begin{matrix} C^1 \\ C^2 \\ Cl^3 \end{matrix}$$

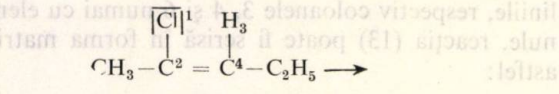
Această reacție poate să se producă în orice moleculă care conține un astfel de centru activ. Dacă în aceste molecule nu mai există și alte centre active, atunci reacția (14 a) sintetizează transformarea chimică ce caracterizează substituirea clorului cu oxidrilul, iar forma matriceală este de tipul reacției (14 b).

Se pot întîlni adesea cazuri în care o redistribuție electronică determinată descrie serii de reacții aparent diferite. În formă matriceală aceasta înseamnă că există pentru aceste reacții o matrice aparent identică; ceea ce deosebește între ele astfel de cazuri diferite este indexarea linii/coloane.

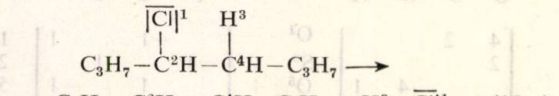
Ca exemplu se pot lua reacțiile [4]:



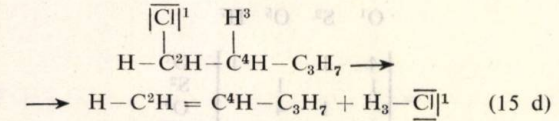
(15 a)



(15 b)



(15 c)



(15 d)

Pentru toate aceste reacții matricea de reacție este:

$$\begin{matrix} & 1 & 2 & 3 & 4 \end{matrix}$$

$$R = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{matrix}$$

dar pentru reacția (15 a) indexarea este O^1, C^2, H^3, N^4, iar pentru celelalte reacții indexarea rezultă din numerotarea speciilor atomice indicată în seria de reacții (15 a-d).

În exemplele menționate s-a folosit matricea R directă. Problema se pune ce fel de matrice se folosește în cazul transformărilor reprezentate de un echilibru chimic, dat de reacția:

$$B \rightleftarrows E \qquad (16)$$

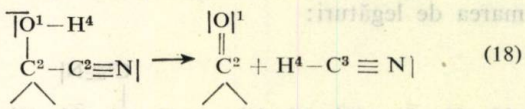
În acest caz operatorul de reacție diferă în funcție de sensul reacției, respectîndu-se convenția ca operatorul să se aplice la componenta care se transformă. Folosind matricea R, reacția (16) se poate scrie numai sub forma a două reacții separate, în funcție de sensul reacției:

$$\begin{matrix} B + R \rightarrow E \\ E + \overline{R} \rightarrow B \end{matrix} \qquad (17)$$

Există evident o relație între R și $\overline{R}$ și anume elementele de matrice din R au semnul schimbat în $\overline{R}$. Deci:

$$\overline{R} = -R$$

în care $r_{ij} = -\overline{r}_{ij}$. Se ia ca exemplu reacția de descompunere a cianhidrinei:



(18)

În acest caz matricea de reacție este:

$$\begin{matrix} & O^1 & C^2 & C^3 & H^4 \end{matrix}$$

$$\overline{R} = -R = \begin{bmatrix} & 1 & & -1 \\ 1 & & -1 & \\ & -1 & & 1 \\ -1 & & 1 & \end{bmatrix} \begin{matrix} O^1 \\ C^2 \\ C^3 \\ H^4 \end{matrix} \qquad (19)$$

Exprimarea matriceală a reacțiilor chimice impune deci folosirea expresă a operatorului matriceal notat R, respectiv $\overline{R}$, care indică și localizează regrupările electronilor de valență. În scrierea obișnuită nu se folosește nici o notație simbolică echivalentă, rolul operatorului de reacție rămînînd o noțiune intuitivă.

3. Proprietățile și clasificarea operatorilor matriceali de reacție

Matricele R sînt matrice simetrice, deoarece $B + R = E$ reprezintă matrice simetrice, întrucît sînt matrice BE. În acest caz s-a arătat că $b_{ij} = b_{ji}$; rezultă că:

$$r_{ij} = r_{ji} \qquad (20)$$

Într-o matrice R, elementele nediagonale negative $r_{ij} = r_{ji} = -1$ indică o rupere de legătură covalentă $A_i - A_j$, sau în general o cedare de electroni. Un element diagonal negativ r_{ii} arată numărul electronilor de valență pe care atomul A_i îi cedează în urma unei transformări chimice. Elementul diagonal pozitiv arată numărul electronilor liberi de valență pe care-i cîștigă atomul A_i într-o reacție chimică.

Transformarea unei matrice B prin adăugarea unei matrice R astfel ca $B + R = E$, corespunde unei reacții chimice numai dacă pentru toate elementele matricei este îndeplinită condiția:

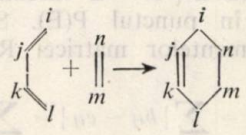
$$e_{ij} = b_{ij} + r_{ij} \geqslant 0 \qquad (21)$$

Această relație decurge din faptul că o matrice BE nu poate conține elemente negative. În consecință elementele negative ale unei matrice R trebuie alese în așa fel pentru a satisface relațiile:

$$| r_{ij} | \leqslant b_{ij} \qquad \text{pentru} \qquad r_{ij} < 0 \qquad (22)$$

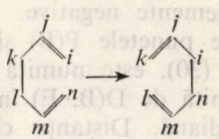
O altă condiție care trebuie respectată simultan este că elementele e_{ij} ale matricei produsului de reacție E trebuie să aibă valori concordante cu valențele posibile ale elementului la care se referă. Această condiție dă de fapt posibilitatea să se determine elementele negative r_{ij} ale matricelor R care se potrivesc din punct de vedere matematic cu elementele echivalente din matricea B. După aceea elementele pozitive ale matricei R se deduc ținînd seamă de condiția $\sum_{ij} r_{ij} = 0$. Se găsesc astfel toate reacțiile chimice posibile, dacă se respectă aceste două condiții: (1) potrivirea matematică, dată de relația $b_{ij} + r_{ij} = e_{ij}$ și (2) r_{ij} să fie în acord cu valența chimică a elementului a cărui legătură se modifică. În acest fel se poate obține totalitatea matricelor R care, aplicate la o matrice B, să conducă la găsirea matricelor E ale întregii familii de ansamble izomere de molecule. În același timp este posibil ca pentru o matrice de reacție definită R să se găsească perechile de matrice B și E care se potrivesc atît prin condiția de valență, cît și prin cea matematică. Se găsește deci astfel totalitatea reacțiilor chimice care au în comun elementele de redistribuție a electronilor cuprinse în matricea R, un aspect care prezintă interes în problemele de sinteză chimică; această situație s-a exemplificat anterior prin seria de reacții (15 a-d). Tot sub acest aspect se citează de obicei reacțiile Diels-Alder și transpoziția Cope [4, 5].

În reacția de tip Diels-Alder două legături nesaturate conjugate (cazul cel mai simplu butadiena) reacționează cu o singură legătură olefinică (de exemplu etena) pentru a forma un ciclu:



(23)

În transpoziția Cope se produce o permutare a legăturilor caracteristice substanțelor de tipul:



(24)

Pentru ambele transformări se operează cu aceeași matrice R:

$$R_{i\ldots j} = \begin{array}{c} \begin{matrix} i & j & k & l & m & n \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} & -1 & & & & 1 \\ -1 & & 1 & & & \\ & 1 & & -1 & & \\ & & -1 & & 1 & \\ & & & 1 & & -1 \\ 1 & & & & & \end{bmatrix} \end{array} \begin{matrix} i \\ j \\ k \\ l \\ m \\ n \end{matrix} \qquad (25)$$

Această matrice exprimă fie o sinteză Diels-Alder, fie un rearanjament Cope, în funcție de matricea BE la care este aplicată.

Ca și matricele BE, matricele R sînt izomorfe dacă se transformă una în alta prin permutări linie/coloană. Matrice echivalente ca operatori de reacție se obțin și prin eliminarea sau adăugarea de linii/coloane, formate din elemente nule, așa cum s-a procedat în paragraful anterior. Dacă se consideră o categorie de reacții chimice cu același mod de redistribuție a electronilor, reprezentat de o matrice R, este obligatoriu ca liniile/coloanele matricei R să se potrivească cu acele linii/coloane din matricea BE care participă în rearanjamentul considerat. În matricele care exprimă sisteme chimice orice transformare izomorfă în matricea B trebuie să fie însoțită de o transformare identică în matricea R.

În cazul reacțiilor din chimia organică pot fi rupte sau refăcute maximum trei legături covalente între doi atomi, iar sarcina formală poate crește la un atom și descrește la altul cu o unitate. Pentru astfel de reacții matricele R conțin pînă la trei perechi de elemente nediagonale negative și pozitive: $r_{ij} = r_{ji} = -1$ și $r_{kl} = r_{lk} = +1$. Elementele de matrice de un semn pot fi compensate de elementele diagonale de semn opus, de exemplu $r_{ii} = \pm 2$, cu excepția unei perechi de linii/coloane în care $r_i = \Sigma r_{ij} = \pm 1$.

Orice matrice de reacție globală cuprinde elemente ce corespund unui anumit tip de reacție elementară. Astfel o reacție redox elementară, exprimată de reacția:

$$A_i + {}^{\bullet}A_j \rightarrow {}^{\bullet}A_i + A_j \qquad (26\ a)$$

corespunde submatricei următoare:

$$U^{ij} = \begin{array}{c} \begin{matrix} & i & & j & \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} & \vdots & & \vdots & \\ \ldots & +1 & \ldots & 0 & \ldots \\ & \vdots & & \vdots & \\ \ldots & 0 & \ldots & -1 & \ldots \\ & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \end{array} \begin{matrix} \\ i \\ \\ j \\ \end{matrix} \qquad (26\ b)$$

care arată exact același lucru ca reacția (26 a) și anume că un electron este transferat de la A_j la A_i. În această submatrice $u^{ij}_{ii} = +1$ și $u^{ij}_{jj} = -1$.

În cazul unei reacții de recombinare radicalică:

$${}^{\bullet}A_i + {}^{\bullet}A_j \rightarrow A_i - A_j \qquad (27\ a)$$

submatricea operatorului de reacție este:

$$V^{ij} = \begin{array}{c} \begin{matrix} & i & & j & \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} & \vdots & & \vdots & \\ \ldots & -1 & \ldots & +1 & \ldots \\ & \vdots & & \vdots & \\ \ldots & +1 & \ldots & -1 & \ldots \\ & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \end{array} \begin{matrix} \\ i \\ \\ j \\ \end{matrix} \qquad 27\ (b)$$

în care singurele elemente de matrice diferite de zero sînt: $v_{ij}^{ij} = v_{ji}^{ij} = +1$ și $v_{ii}^{ij} = v_{jj}^{ij} = -1$.

Dat fiind faptul că o matrice de reacție poate corespunde unei transformări complexe este posibil să se descompună această matrice într-o sumă de matrice, corespunzătoare reacțiilor simple de tipul celor arătate. De exemplu matricea de reacție R(HCN/HNC) (12 b), se poate descompune în două matrice:

$$\begin{matrix} H^1 & C^2 & N^3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H^1 & C^2 & N^3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H^1 & C^2 & N^3 \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} & -1 & 1 \\ -1 & 2 & \\ 1 & & -2 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} & & \\ 1 & -2 & \\ & & \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} & & 1 \\ & & \\ 1 & & -2 \end{bmatrix} \qquad (28)$$

Prima componentă matriceală din partea dreaptă a relației (28) arată ruperea legăturii H—C și apariția unei perechi de electroni neparticipanți la atomul de carbon. A doua componentă arată formarea legăturii H—N și dispariția electronilor neparticipanți la atomul de azot.

4. Metrica chimică

Evaluarea unei distanțe în general se bazează pe o metrică ce implică interpretarea geometrică a elementelor cu care se operează. În cazul de față se pune problema interpretării geometrice a familiei ansamblului izomer de molecule (FIEM). Acest mod de interpretare este important prin aceea că dă posibilitatea să se găsească drumul cel mai „scurt" al reacției și să se decidă care este calea de reacție cea mai probabilă din mai multe căi posibile. Pentru tratamentul cantitativ al acestei probleme este necesar să se folosească o serie de proprietăți ale vectorilor și să se stabilească o relație mai largă între vectori și matrice.

Ca noțiune fizică un vector are mărime și direcție. O descriere mai completă este aceea care consideră punctul final al unui vector ce pornește din originea unui sistem de axe de coordonate. În acest caz componentele vectorului a sînt proiecțiile a_i ale punctului terminal al vectorului pe axele de coordonate. Din operațiile matematice care se fac cu vectorii se pot deriva și regulile corespunzătoare operațiilor cu componentele de pe axe. În această concepție definirea vectorului ca o noțiune fizică ce are mărime și direcție devine nesatisfăcătoare.

Se consideră vectorul ca un punct situat la capătul opus originii sistemului de coordonate. În acest fel vectorul este determinat complet și univoc. Prin această interpretare matematică a vectorului ca un punct, este posibil să se ia în considerație posibilitatea unui număr de componente mai mare de trei, ceea ce în termeni pur matematici corespunde unui caz al spațiului ipotetic cu orice număr de dimensiuni. Astfel într-un plan un vector de mărime și direcție date este reprezentat prin două proiecții (a_1, a_2), iar în spațiul fizic prin trei proiecții (a_1, a_2, a_3). Se poate extinde mai departe numărul acestor componente în funcție de numărul de dimensiuni ale spațiului cu care trebuie să se lucreze, obținîndu-se în final o serie ordonată de numere ca reprezentare matematică a vectorului. Folosirea noțiunii de dimensiune pentru fiecare componentă a vectorului rezultă din avantajul considerabil pe care-l prezintă tratarea vectorilor în termeni și concepte geometrice. Astfel reprezentarea unui vector sub forma (a_1, a_2, a_3, ... a_n) echivalează cu aceea a unui punct așezat într-un spațiu cu n dimensiuni în care a_i reprezintă coordonata pe axa i a spațiului considerat. Ambele concepte de vector și punct reprezintă din punct de vedere geometric același lucru.

Șirul de numere (a_1, a_2, ..., a_n) poate fi scris ca o linie sau coloană și în acest caz reprezintă o matrice $1 \times n$ sau $n \times 1$. În acest caz există o echivalență deplină între vector și matrice. Astfel definiția egalității, adunării și înmulțirii cu un scalar este aceeași pentru un vector, ca și pentru o matrice cu o singură linie sau coloană. Mai departe, produsul scalar al unui vector linie și un vector coloană corespunde cu definiția înmulțirii matricelor, cînd primul termen al înmulțirii este o matrice linie, iar al doilea o matrice coloană. Există totuși o deosebire prin aceea că produsul scalar a doi vectori este un scalar, în timp ce produsul unei matrice linie cu o matrice coloană este o matrice cu un singur element; există însă o echivalență deplină între numere și matricele 1×1. Notațiile care arată produsul scalar a doi vectori coloană sau a doi vectori linie este identic cu notațiile pentru matrice.

O matrice BE $n \times n$ poate fi scrisă ca un șir de vectori cu n^2 componente:

$$b = (b_{11} \cdots\cdots, b_{1n}; b_{21} \cdots\cdots b_{2n}; \cdots\cdots; b_{n1} \cdots\cdots b_{nn}) \qquad (29)$$

În această formă matricea reprezintă un vector ale cărei componente sînt reprezentate de vectori linii. Matricea BE încorporează astfel într-un spațiu metric R^{n^2} cu n^2 dimensiuni pe cîmpul numerelor reale o FIEM, care corespunde unor procese chimice. Dar și elementele b_{ij} ale matricei BE pot fi interpretate drept coordonate carteziene ale unui punct P(BE) în spațiul R^{n^2}, sau drept componente ale unui vector în același spațiu R^{n^2}. Această interpretare conduce la desemnarea punctului P(BE) ca un punct al matricei BE însăși. Cu alte cuvinte o familie a unui ansamblu izomer de molecule ce corespunde unor matrice izomorfe reprezintă puncte care se situează pe suprafața unei sfere cu raza egală cu lungimea vectorului.

Se poate interpreta în mod similar o matrice de reacție R, care corespunde unui vector (punct) în același spațiu R^{n^2} din care face parte matricea BE. O reacție chimică B+R = E înseamnă deplasarea punctului P(B) în punctul P(E). Suma valorilor absolute ale elementelor matricei R este:

$$D(B, E) = \sum_{ij} | b_{ij} - e_{ij} | = \sum_{ij} | r_{ij} | \qquad (30)$$

Această sumă reprezintă dublul numărului de electroni care sînt redistribuiți în timpul reacției, deoarece acest număr apare o dată ca elemente pozitive și a doua oară ca elemente negative.

Distanța dintre punctele P(B) și P(E) notată cu D(B, E), relația (30), este numită distanță chimică [4]. Metrica definită de D(B, E) în spațiul R^{n^2} este o metrică euclidiană. Distanța chimică este deci

o distanță normală caracterizată de matricele BE care definesc o FIEM. Dacă se ia în considerație totalitatea matricelor izomorfe ce se pot forma din matricele B și E, atunci această distanță caracterizează distanța dintre suprafețele a două sfere ale căror centre se află în același punct al spațiului R^{n^2}, caracterizat de matricea zero $n \times n$. Se poate remarca, de asemenea, faptul că segmentele în spațiul R^{n^2} reprezintă pătratul unui număr n și astfel diferența între două segmente (numere la pătrat) reprezintă un segment de aceeași dimensiune (un număr la pătrat). În acest fel D(B, E) reprezentat de relația (30) exprimă de fapt pătratul unui număr și în consecință are forma generală a oricăror distanțe, date în forma cea mai simplă de regula generalizată a triunghiului dreptunghic.

Ca exemplu se pot lua matricele R expuse în paragrafele precedente. Astfel distanța chimică dintre membrii FIEM, reacția (10 a) B (formaldehidă plus acid cianhidric) și E (cianhidrină) este:

$$D(B,E) = |-1| + |-1| + |-1| + |-1| + 1 + 1 + 1 + 1 = 8$$

În mod similar pentru reacția (12 a), D(HCN/HNC) = 8, pentru reacția (13 a), D($SO_3 + H_2O$, H_2SO_4) = 8, iar pentru reacția Diels-Alder, respectiv transpoziția Cope, D(B, E) = 12. Mai departe într-o reacție elementară redox monoelectronică D(B, E) = 2, iar într-o reacție de recombinare radicalică D(B, E) = 4.

Se pune întrebarea asupra utilității practice a noțiunii de distanță chimică. Evidența utilității acestei noțiuni rezultă în cazul reacțiilor mai complicate, unde nu se cunoaște cu exactitate modul după care decurge în realitate o anumită reacție. Ca exemplu se poate lua cazul în care se modifică în mod arbitrar numerotarea în partea dreaptă a unei reacții chimice. În acest fel apar elemente suplimentare în operatorul R de reacție, exprimînd ruperea și formarea acelorași legături. Acest surplus de elemente în matricea R duce la creșterea distanței chimice, care are o valoare minimă numai în cazul numerotării corecte.

Cînd există o incertitudine asupra modului de numerotare în partea dreaptă a reacției chimice, în programele pe calculatoare se începe cu o permutare P′ cît mai aproape de minimul distanței chimice. Pentru găsirea soluției aproximative P′ s-au propus metode euristice, bazate pe comparația vecinătăților $U(A_i, A_j)$ ale atomilor A_i în EM(B) cu A_j în EM(E). Mai departe se încearcă aranjarea unui EM(B) în acord cu atomii din EM(A), astfel ca vecinătățile corelate să se suprapună cît mai bine.

Determinarea distanței chimice minime permite determinarea matricei de reacție corecte R_{min}. În cazurile simple, notarea corectă a atomilor apare evidentă în ambele părți ale reacției, ceea ce nu mai este cazul întotdeauna pentru reacțiile foarte complicate.

Concluzii

Cele două părți ale unei reacții chimice fac parte dintr-o familie de ansamble izomere de molecule. Acestea se pot exprima prin matrice BE de aceeași dimensiune. Matricea care corespunde produșilor de reacție se poate deduce din matricea reactanților prin adaosul unei matrice R ce conține elemente negative și pozitive; elementele negative arată ruperea de legături covalente, iar elementele pozitive formarea de legături. Elementele matricei R sînt grupate în jurul centrelor de reacție din moleculă. Există grupări matriceale de tip R pentru categorii de reacții. În cazul unor reacții complexe matricele R pot fi exprimate prin sume de matrice mai simple, corespunzătoare reacțiilor elementare (reacții redox, homoliză, recombinare radicalică etc.). Pentru calcularea drumului cel mai scurt de reacție, se folosește noțiunea de metrică chimică, după care „distanța chimică" cea mai scurtă indică modul cel mai probabil de reacție. Distanța chimică se calculează din suma modulelor elementelor de matrice R. Matricele BE cuplate cu matrice R permit folosirea calculatoarelor pentru indicarea oricăror reacții chimice, caracteristice oricărui tip și grupe de substanțe.

Bibliografie

1. CĂLUȘARU, A. și VOLANSCHI, C., Rev. Chim., 35, nr. 4, 1984, p. 307
2. GLUCK, D. F., J. Chem. Doc., 5, 1965, p. 43.
3. MORGAN, H. L., J. Chem. Doc., 5, 1965, p. 107.
4. UGI, I., BAUER, J., BRANDT, J., FRIEDERICH, J., GASTEIGER J. JOCHUM, C. și SCHIBERT, W., Angew. Chem., 91, 1979, p. 99; idem. ibid., (Int. Ed. Engl.), 18, 1979, p. 111.
5. KRATOCHVIL M., Chemické Listy, 75, 1981, p. 673

Intrat în redacție: 13. IV. 1984

brevete

REACTOR CHIMIC CU ACȚIONARE ELECTROMAGNETICĂ

Brevet R.S.R. nr. 79866

Invenția se referă la un reactor pentru industria chimică, cu acționare electromagnetică, nepoluant, destinat efectuării de reacții în prezența unor substanțe nocive.

Reactorul, conform invenției, este constituit dintr-un vas cilindric cu fund și capac, închis etanș, executat dintr-un material antimagnetic, prevăzut cu manta de răcire la exterior, cu ștuțuri de racordare pe capacul superior și cu un inductor (fixat pe manta), care creează un cîmp electromagnetic învîrtitor. În interiorul reactorului este prevăzut un agitator. Inductorul este prevăzut cu un număr de poli corespunzători realizării unor turații de 48—150 rot./min, în curent trifazat. Axul agitatorului, care este ghidat pe două lagăre simple situate în interiorul reactorului, are montat solidar un rotor inelar în zona cîmpului electromagnetic învîrtitor.

Avantajele principale ale reactorului sînt: lipsa poluării, economii de metal, lipsa vibrațiilor și a zgomotului, economie de energie, construcție simplă și complet capsulată.

Dosar nr.: 100321 Int. Cl³: BO 1F 13/08
Data înregistrării: 28.02.1980 Titular: Întreprinderea de
Data publicării: 30.09.1982 Coloranți „Colorom"-Codlea, județul Brașov

RADU VASILIU
NICOLETA CIUREANU
GEORGETA JUNCU

Anozi sinterizați pe bază de oxizi de titan, utilizabili la electroliza clorurilor alcaline

C.Z.: 621.3.035.224:661.822.2.03

Electrozii sinterizați pe bază de suboxizi de titan prezintă proprietăți electrochimice remarcabile, curbele $i = f(e)$ fiind comparabile cu ale electrozilor obișnuiți, cu utilizare largă în electroliză. Se poate obține o gamă largă de astfel de electrozi, prin sinterizarea suboxidului de titan, singur sau în amestec cu alți oxizi. Acești electrozi sînt indicați pentru funcția de anod, în special la electroliza clorurilor alcaline, putînd funcționa la densități de curent ridicate cu supratensiuni reduse.

Sintered electrodes based on titanium suboxides exhibit remarcable electrochemical properties; their curves $i = f(e)$ proved to be comparable with those of the classical electrodes widely utilised in the electrolysis processes. It is possible to obtain an appreciable range of such electrodes by sinterising pure titanium suboxide only or alternatively mixed with other metallic oxides. These electrodes are intended especially for anodic function, particularly, in the electrolysis process of the alkali chlorides solutions, where they can be used at high current densities, under low overpotential values.

Синтеризованные на основе недокисей титана электроды обладают примечательными свойствами. Кривые $if = (e)$ положительно сравниваются с кривыми обычных, широко применяющихся в электролизе электродов. Можно получить широкую гамму таких электродов путём спекания недокиси титана отдельно или в смеси с другими окислами. Эти электроды предназначены для функции анода, в часности при электролизе щелочных хлоридов. Они могут работать при высоких плотностях тока с пониженным перенапряжением.

Acest tip de electrozi, de dată mai recentă, prezintă unele avantaje față de electrozii obișnuiți, confecționați din metale compacte, acoperite cu oxid, prin faptul că au o suprafață activă (reală) mai mare decît suprafața geometrică și pot lua, chiar din operațiile de preparare, forme și dimensiuni potrivite pentru diverse scopuri.

Electrozii sinterizați se obțin prin procedee asemănătoare cu cele prin care se obțin alte materiale sinterizate, cum ar fi cele din ceramică. După compoziția materialului de bază și tratamentele ulterioare, se pot obține electrozi cu proprietăți mecanice și electrochimice foarte variate.

Ca materiale de bază, se pot folosi metale sub formă de pulberi, care, apoi, se oxidează sau pulberi de oxizi cu bună conductibilitate electrică. Electrozii obținuți prin sinterizare prezintă porozități variabile, după dimensiunile granulelor de praf sinterizate, după forța aplicată la presare și după condițiile tratamentului termic.

Pentru utilizarea acestor electrozi în scopuri electrochimice, în special ca anod, materialul sinterizat trebuie să nu devină pasiv și să prezinte o supratensiune cît mai mică pentru procesele anodice. Materialele utilizate în acest scop sînt: titanul și tantalul, sub formă de pulbere și oxidul de titan, singur sau în amestec cu alți oxizi.

Aceste materiale permit utilizarea electrozilor astfel obținuți la electroliza clorurilor alcaline, care ridică cele mai mari probleme în privința anozilor.

Oxizii folosiți pentru confecționarea electrozilor pot fi gata preparați sau se pot obține din praf de metal sinterizat, prin reacții chimice de oxidare. Se pot obține oxizi de titan cu compoziție chimică foarte variată și cu proprietăți electrice care diferă mult, plecînd de la amestecuri inițiale cu compoziție convenabil stabilită.

Conductibilitatea electrică variază în funcție de conținutul în oxigen al oxidului. Oxidul de titan cu compoziția TiO_2 prezintă rezistență electrică foarte mare; practic, este izolator și nu ar putea constitui un electrod. Suboxizii de tipul TiO_n, în care $n < 2$, au conductibilități de ordinul $\varkappa = 10^{-1}\,\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$, pentru $TiO_{1,9}$, sau $\varkappa = 10^{2}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$, pentru $TiO_{1,7}$. Desigur, sînt de preferat oxizii cu conductibilitatea cea mai mare, cu condiția să prezinte și supratensiuni cît mai mici pentru procesele electrochimice ce ar avea loc pe electrod. Electrozii cu compoziție $TiO—TiO_{0,2}$ prezintă astfel de proprietăți [1].

Ing. chim. RADU VASILIU, ing. chim. NICOLETA CIUREANU și chim. GEORGETA JUNCU Institutul Politehnic—Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Electrozii sinterizaţi pot fi activaţi cu alţi oxizi [2] ai unor metale din familia platinei, care conferă o bună depolarizare la descărcarea clorului, astfel încît se pot obţine anozi cu performanţe remarcabile pentru astfel de scopuri [3].

Anozii utilizaţi la electroliza clorurilor alcaline au, în general, o durată de funcţionare limitată (circa 8000 h), datorită marii agresivităţi a clorului şi faptului că se lucrează cu densităţi de curent foarte ridicate, de ordinul a 10 000—15 000 A/m² şi la temperaturi de 60—80°C. În aceste condiţii, solicitarea electrozilor este foarte mare.

Durata de utilizare a electrozilor se poate aprecia prin metode accelerate, în condiţii de lucru forţate, care, deşi nu sînt absolut concludente, permit, totuşi, aprecierea mai rapidă a rezistenţei în timp a diferiţilor electrozi. Se urmăreşte comportarea electrodului testat ca anod în electroliza clorurilor alcaline, la densităţi de curent mai mari decît cele utilizate în instalaţiile industriale.

În literatură se indică şi alte procedee de testare, de exemplu, la electroliza unei soluţii apoase de Na_2CO_3 şi NaOH, în anumite proporţii [4]. Electrodul testat este, alternativ, anod şi catod, prin schimbarea polarităţii la intervale de timp egale. Se urmăreşte variaţia densităţii de curent pe care o poate prelua electrodul la e = constant. Acest procedeu de testare rapidă, cu polaritate variabilă, constituie un regim de funcţionare mai dur decît procedeul obişnuit cu polaritate fixă [5].

Partea experimentală

Electrozii experimentali au fost realizaţi sub forma unor pastile cilindrice din material sinterizat, prevăzute cu o sîrmă de titan, implantată în masa sinterizată odată cu operaţia de presare a prafului. Sîrma de titan serveşte ca suport pentru fixarea electrodului în dispozitivul de electroliză şi pentru realizarea contactului cu circuitul electric de alimentare.

Materialul presat a fost supus unui tratament termic în aer sau în mediu inert, obţinîndu-se electrozii în starea finală.

Electrozii sinterizaţi din praf de metal sau din oxizi, au prezentat porozităţi variabile, în funcţie de dimensiunile granulelor de praf sinterizate, de forţa aplicată la presare şi de condiţiile tratamentului termic. S-a exprimat porozitatea prin coeficientul de porozitate relativă, în %:

$$P_r = 100 \cdot \frac{M_a - M_0}{V}$$

în care:

M_0 este masa pastilei în stare uscată;
M_a — masa pastilei cu apă în pori;
V — volumul pastilei.

sau prin coeficientul de porozitate absolută, în %:

$$P_a = 100 \cdot \frac{\rho_m - \rho_p}{\rho_m}$$

în care:

ρ_m este densitatea materialului masiv;
ρ_p — densitatea în stare pastilată, deci:

$$\rho_p = \frac{M}{V}$$

unde:

M este masa pastilei;
V — volumul ei.

Performanţele electrozilor obţinuţi s-au apreciat prin comparaţie cu electrozii de uz curent, de titan, cu strat de acoperire, sau, faţă de platină, făcîndu-se raportul:

$$\frac{I_{el}}{I_c}$$

în care:

I_{el} este curentul preluat de electrodul studiat;
I_c — curentul preluat de electrodul de comparaţie, în condiţii de lucru identice.

S-au trasat curbele $i = f(e)$ în soluţie de NaCl 350 g·l^{-1} pentru cîţiva anozi studiaţi, în comparaţie cu anozii de platină, grafit şi titan metalic, acoperit cu oxizi. Electrozii de titan metalic acoperit cu oxizi prezintă diferite valori pentru funcţia $i = f(e)$, după conţinutul păturii de acoperire în oxid de Ru sau Pd (metale utilizate curent în astfel de scopuri). Curbele de polarizare au fost ridicate cu ajutorul unui potenţiostat PRT 10—0,5 L „Tacussel", cu înregistrarea curentului, şi cu o viteză de polarizare de 100 mV/min. Schema instalaţiei este dată în figura 1.

Probele de rezistenţă s-au efectuat prin determinarea pierderii de masă în timp, ca indice de coroziune, în mg/cm²·h, sau prin variaţia potenţialului la i = const.

Rezistenţa la uzură a electrozilor s-a apreciat şi din cantitatea de electricitate care a trecut prin sistem, comparativ cu un electrod ales ca electrod de referinţă, ambele testări efectuîndu-se în condiţii identice. S-a determinat numărul de cicluri de testare pînă la epuizarea electrodului, durata unui ciclu fiind de 5—10 min, pentru fiecare polaritate. Al doilea electrod s-a ales convenabil, de exemplu Pt sau alt electrod, evident acelaşi în toate deter-

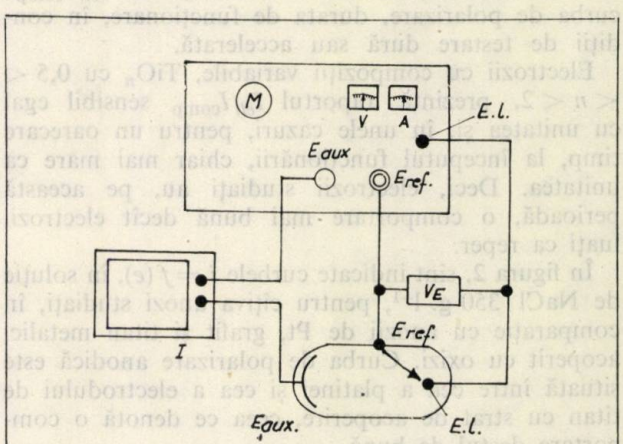


Fig. 1. Schema instalaţiei:
EI — electrodul de lucru (studiat); *Eref.* — electrod de referinţă; *E aux* — electrod auxiliar; *V* — voltmetru; *A* — ampermetru; *VE* — voltmetru electronic; *I* — înregistrator de curent; *M* — dispozitiv pentru comanda vitezei de polarizare

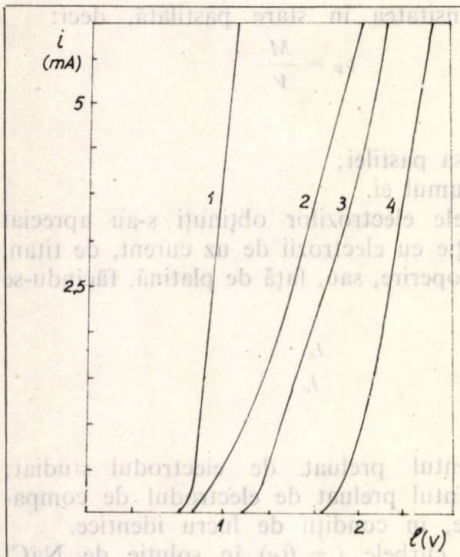


Fig. 2. Curba $i = f(e)$ la electroliza NaCl (350 g·l^{-1})cu:
1 — anod de Pt; *2* — anod sinterizat; *3* — anod de Ti, cu strat de de acoperire; *4* — anod de *C*

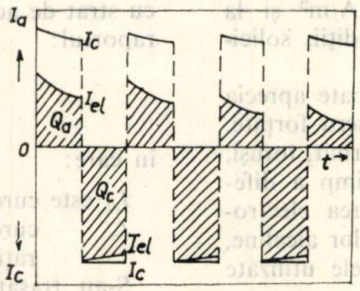


Fig. 3. Testarea electrozilor

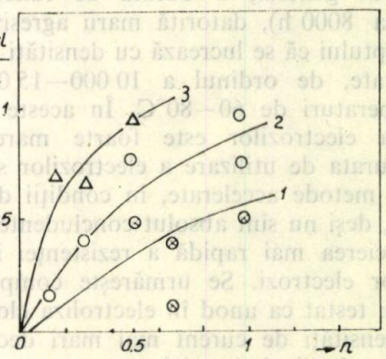


Fig. 4:
1 — electrod activat tratat în atmosferă; *2* — electrod neactivat; *3* — electrod activat tratat în mediu inert

minările. Variația cantității de electricitate pentru polarizare anodică (Q_a) în timpul perioadelor de funcționare anodică este o modalitate de a prevedea durabilitatea în timp a electrodului. Raportul $Q_{a_{el}}/Q_{a_c}$ dă indicații asupra performanțelor electrozilor. [($Q_{a_{el}}$ este cantitatea de electricitate preluată de electrodul studiat; Q_{a_c} — cantitatea de electricitate preluată de electrodul de comparație (electrod utilizat în instalațiile industriale)].

Rezultate și discuții

Pentru electrozii sinterizați din praf de metal sau din oxizi, în funcție de granulația materialului de bază și de presiunea aplicată la presare, s-au obținut coeficienți de porozitate absolută, P_a, cu valori de 40—46% și coeficienți de porozitate relativă cu valori de 10—16%.

Pastilele realizate au fost supuse testării, după criteriile amintite, determinîndu-se raportul I_{el}/I_{comp}, curba de polarizare, durata de funcționare, în condiții de testare dură sau accelerată.

Electrozii cu compoziții variabile, TiO_n cu $0{,}5 < n < 2$, prezintă raportul I_{el}/I_{comp} sensibil egal cu unitatea și, în unele cazuri, pentru un oarecare timp, la începutul funcționării, chiar mai mare ca unitatea. Deci, electrozii studiați au, pe această perioadă, o comportare mai bună decît electrozii luați ca reper.

În figura 2, sînt indicate curbele $i = f(e)$, în soluție de NaCl 350 g. l^{-1}, pentru cîțiva anozi studiați, în comparație cu anozii de Pt, grafit și titan metalic, acoperit cu oxizi. Curba de polarizare anodică este situată între cea a platinei și cea a electrodului de titan cu strat de acoperire, ceea ce denotă o comportare destul de bună.

La testarea în soluție saturată de NaCl, cu schimbarea alternativă a polarității din 5 în 5 min. și cu o densitate de curent de 20 000 A/m^2, durata de funcționare este apropiată de cea a electrodului de comparație. Durata de funcționare a electrodului de comparație, în aceste condiții, este de 4—5 h, iar a electrozilor sinterizați, de circa 4—4,5 h.

Cantitatea de electricitate care a trecut prin sistem, determinată pentru a aprecia rezistența la uzură a electrozilor, s-a urmărit prin înregistrarea curentului, în funcție de timp (fig. 3).

În figura 4, sînt indicate performanțele (raportul $Q_{a_{el}}/Q_{a_c}$) cîtorva tipuri de electrozi sinterizați, cu compoziții diferite (TiO_n cu $0{,}2 < n < 1$), cu sau fără adaos de activare, în condiții de lucru identice. (n indică compoziția oxidului TiO_n, din care este confecționat electrodul).

Concluzii

— Electrozii sinterizați din praf de metal oxidat sau din oxizi gata preparați pot fi utilizați cu succes în electroliza clorurilor alcaline.

— Electrozii sinterizați, fiind poroși, au suprafața activă mai mare decît electrozii masivi, cu strat de acoperire.

De asemenea, prezintă avantajul că substanța activă se află în toată masa, astfel că uzura stratului superficial nu scoate electrodul din funcțiune.

— O comportare mai bună au electrozii cu oxid de compoziția TiO.

— Electrozii sinterizați pot lua forme convenabile, chiar din operațiile de preparare.

— Electrozii sinterizați, activați cu oxizi ai metalelor din grupa platinei, au performanțe remarcabile, avînd o supratensiune mică față de descărcarea clorului și pot fi utilizați cu succes în electroliza clorurilor alcaline.

Bibliografie

1. BÖDER, H., HERBST, H. și RUBISCH, O., Chem. Ing. Tech., **49**, nr. 4, 1977, p. 331.
2. BRANDMAIR, F., BÖDER, H., BEWER, G. și HERBST, H., Chem., Ing. Tech., **52**, nr. 5, 1980, p. 443.
3. *** Brevet R.F.G. 3 004 080, 1980.
4. MAKARICEV, B., ș.a., Electrochimia, **12**, nr. 6, 1976, p. 994.
5. *** Brevet R.F.G. D.E. 2 944814 A1., 1978.

Intrat în redacție: 1.VIII.1983

RODICA CĂTUNEANU
CORNELIA BEJAN
LIGIA STOICA
MAGDALENA DINCULESCU
MARIANA BICHER

Pirofosfatul acid de sodiu
I. Obținere

C.Z.: 661.632.722

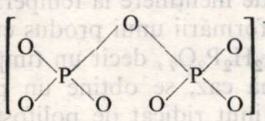
Sînt prezentate metodele de obținere a pirofosfatului acid disodic, $Na_2H_2P_2O_7$, substanță cu multiple utilizări în industria alimentară. Dintre aceste metode, cea mai simplă și eficientă este metoda calcinării NaH_2PO_4, în condiții de temperatură riguros controlate. Determinările experimentale au stabilit că o depășire a temperaturii de 200°C conduce la un produs care se îmbogățește în polifosfați superiori datorită continuării procesului de policondensare.

The paper presents the methods of obtaining acid disodic pirophosphate — $Na_2H_2P_2O_7$ — a substance with many applications in the food industry. The simplest and the most efficient method is the calcination of NaH_2PO_4 under severely controlled temperature conditions. The experimental determinations proved that an increase of the temperature of 200°C leads to a product enriched in higher polyphosphates, due to the continuation of the polycondensation process.

В работе описываются методы получения кислого пирофосфата натрия — $Na_2H_2P_2O_7$ — вещество широкого применения в пищевой промышленности. Наиболее простой и эффективный метод- это кальцинирование NaH_2PO_4 при строго контролируемой температуре. Экспериментальные данные показывают, что превышение температуры 200 °C приводит к обогащению продукта реакции в высших полифосфатах, благодаря продолжению процесса поликонденсации.

Chimia fosforului ridică și la ora actuală probleme, datorită tendinței acestuia de a se tetracoordina, precum și posibilităților tetraedrelor PO_4 de a se lega între ele în mod diferit.

Unirea a două tetraedre PO_4 printr-un vîrf determină primul termen al clasei fosfaților condensați, cunoscut sub denumirea de pirofosfat, la baza căruia stă ionul $P_2O_7^{4-}$, cu structura:



De la acest ion derivă acidul pirofosforic și patru săruri, stabilitate avînd sărurile neutre și diacide [1]. Sărurile stabile diacide $M_2^I H_2P_2O_7$ se obțin prin diverse metode, cea mai simplă fiind procedeul lui Graham, de deshidratare prin calcinare a sărurilor acide ale acidului ortofosforic sau a sărurilor mixte cu cation volatil [1—8, 10—17]:

$$2NaH_2PO_4 \xrightarrow{t°C} Na_2H_2P_2O_7 + H_2O \text{ (reacție principală)}$$

$$2Na(NH_4)_2PO_4 \xrightarrow{t°C} Na_2H_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

Reacțiile acestea sînt relativ simple, în comparație cu procesele de deshidratare termică a ortofosfaților în scopul obținerii polifosfaților cu grade înalte de condensare:

$$nNaH_2PO_4 \xrightarrow{t} (NaPO_3)_n + nH_2O$$

Literatura de specialitate arată că pirofosfatul acid disodic se obține prin deshidratarea fosfatului diacid de sodiu, la temperaturi cuprinse între 170 și 375°C, temperaturi mai mari sau mai mici conducînd la un produs complex. Din schema de deshidratare a NaH_2PO_4 dată de Thilo [9] (fig. 1), se constată că variații mici de temperatură (cîteva zeci de grade) duc la produși diferiți, ceea ce determină apariția unui amestec de fosfați condensați.

Pirofosfatul acid disodic este stabil în intervalul 169—343°C; totuși, la temperaturi de peste 250°C, se transformă în diferiți polifosfați catenari sau ciclici, transformări nedorite și puțin controlate. De aceea, trecerea rapidă a $Na_2H_2P_2O_7$ în structuri ciclice sau polimere a fost mult studiată și constituie problema de bază în obținerea termică a produsului. Entalpia de formare, după Kiel și Wallace, a $Na_2H_2P_2O_7$ din NaH_2PO_4 este de 14 kcal/mol P, la temperatura de 150°C, iar transformarea ulterioară a $Na_2H_2P_2O_7$ în metafosfat, la 250°C, este de 6 kcal/mol P, deci valori energetice mici pot determina transformări esențiale în structura cristalină, prin rearanjarea grupelor PO_4. În ultimă instanță, valorile mici ale entalpiilor sînt factorii care determină trecerile de la ortofosfați la polifosfați.

Dr. ing. RODICA CĂTUNEANU, dr. ing. CORNELIA BEJAN, dr. ing. LIGIA STOICA, dr. chim. MAGDALENA DINCULESCU și dr. chim. MARIANA BICHER, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Datorită acestor cauze, reacţiile de deshidratare a fosfaţilor duc la amestecuri destul de complexe, a căror analiză ridică probleme deosebite.

În cazul fosfaţilor condensaţi cu structuri cristaline, un rol important îl are energia de stabilizare a diferitelor reţele cristaline; de aceea, acest factor necesită o atenţie deosebită în cazul sintezei în fază solidă.

În literatura de specialitate [1, 4, 5, 7], alături de metodele pe cale uscată, sînt indicate şi metode în soluţie, şi anume, cristalizarea $Na_2H_2P_2O_7$ dintr-o soluţie saturată de $Na_4P_2O_7$ acidulată, la 40°C, cu acid acetic glacial:

$$Na_4P_2O_7 + 2CH_3-COOH \longrightarrow Na_2H_2P_2O_7 + 2CH_3COONa$$

sau neutralizarea acidului pirofosforic cu NaOH, controlată potenţiometric, pentru menţinerea *p*H-ului între 1,5 şi 4,8 (domeniul în care se încadrează *p*H-ul de neutralizare al celor două trepte de aciditate).

Dintr-o analiză sumară a metodelor prezentate, se distinge net procedeul în fază solidă, ca fiind mai avantajos din punct de vedere economic, considerent care i-a determinat pe autori să studieze posibilitatea obţinerii $Na_2H_2P_2O_7$ p.a. prin deshidratarea termică a $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$.

Partea experimentală

În experimentările efectuate pentru obţinerea pirofosfatului disodic s-a plecat de la NaH_2PO_4 p.a., sau Na_2HPO_4 p.a.

S-au abordat toate metodele de obţinere a $Na_2H_2P_2O_7$, dar s-a constatat că se obţin un randament, o reproductibilitate şi o puritate bună a produsului în cazul procedeului pe cale uscată; de aceea, lucrarea abordează unele aspecte tehnologice legate de acest procedeu.

Stabilirea condiţiilor optime de obţinere a $Na_2H_2P_2O_7$ p.a. a necesitat studiul unor parametri care influenţează calitatea, şi anume:

— temperatura şi timpul de calcinare;
— modul de răcire;
— presiunea vaporilor de apă, în sistem.

În acest sens, s-a adoptat următorul mod de lucru: proba de $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ s-a deshidratat, sau nu, în etuvă, la circa 150°C, după care s-a calcinat în cuptor, la temperaturi şi timpi diferiţi,

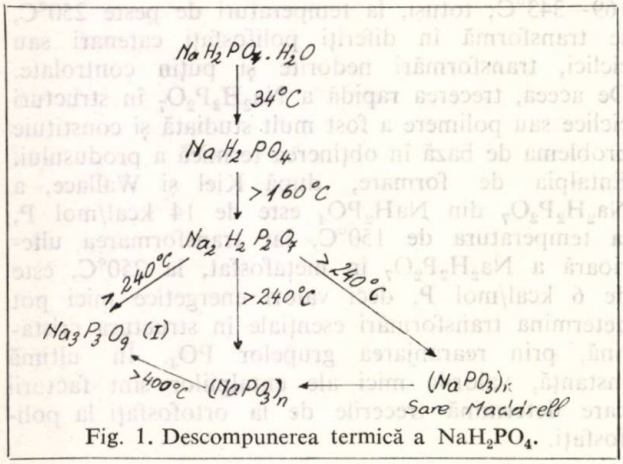


Fig. 1. Descompunerea termică a NaH_2PO_4.

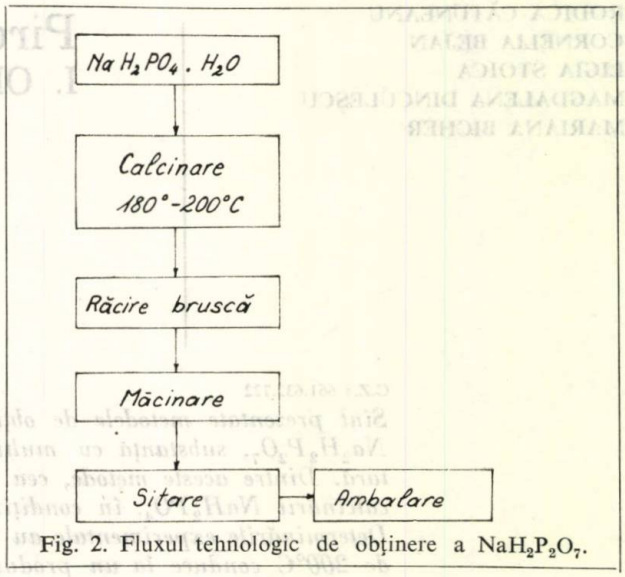


Fig. 2. Fluxul tehnologic de obţinere a $NaH_2P_2O_7$.

răcindu-se rapid sau lent. Rezultatele obţinute sînt redate în tabelele 1—4.

Din datele prezentate, se pot trage o serie de concluzii cu privire la influenţa diverşilor parametri asupra randamentului reacţiei de policondensare şi, implicit, asupra gradului de transformare şi de obţinere a unui produs cît mai pur.

Studiul comparativ al acestor date arată că rezultatele optime se obţin la o temperatură de calcinare mai redusă, 180—200°C, cînd conţinutul total de P_2O_5 se apropie cel mai mult de conţinutul teoretic de $Na_2H_2P_2O_7$ (tabelul 5).

Condensarea termică s-a efectuat asupra unui fosfat acid monohidrat şi anhidru (obţinut prin deshidratarea prealabilă, la 100°C, a fosfatului monohidrat). Comparînd datele din tabelele 1 şi 2 cu cele din tabelele 3 şi 4, se trage concluzia că tipul de fosfat nu influenţează calitatea produsului, presiunea vaporilor de apă neatingînd valori ce pot influenţa reacţia de condensare [12, 13].

În privinţa duratei de calcinare, se observă că un timp de 120 min de menţinere la temperatura maximă este mai propice formării unui produs cu un conţinut mai ridicat de $Na_2H_2P_2O_7$, decît un timp de 240 min. În acest din urmă caz, se obţine un produs neuniform, cu un conţinut ridicat de polifosfaţi superiori.

În privinţa modului de răcire a produsului calcinat, fie prin scoatere bruscă de la temperatura maximă, fie prin menţinerea sa, timp de 12 h, în cuptorul ce se răceşte progresiv, se remarcă faptul că aceasta nu influenţează pozitiv rezultatele. Creşterea uşoară a conţinutului total de P_2O_5, în cazul răcirii lente, se atribuie unei deshidratări a pirofosfatului, reacţie care, de asemenea, este prezentă şi în cazul temperaturilor mai ridicate:

$$n NaH_2P_2O_7 \xrightarrow{t°C} n H_2O + 2(NaPO_3)_n$$

Studiul condiţiilor de deshidratare a NaH_2PO_4 permite propunerea unui proces tehnologic optim de obţinere a $Na_2H_2P_2O_7$ p.a., cu compoziţie cît mai omogenă (fig. 2). Astfel, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ cîntărit şi introdus în capsulă de Pt se calcinează într-un cuptor cu mufă, care se încălzeşte cu un gradient

Tabelul 1

OBȚINEREA $Na_2H_2P_2O_7$ PRIN CALCINAREA $NaH_2PO \cdot H_2O$ ȘI RĂCIRE BRUSCĂ

Nr. probei	Condiții de lucru		Aspect	η, %	Conținut P_2O_5, %	
	T, °C	τ, min			schimb ionic	chimic
1	210—300	60	pulbere	70,2	—	61,8
2	210—300	120	friabil	96,3	65,69	65,02
3	210—300	240	dur	96,5	68,26	67,21
4	180—200	60	pulbere	71,5	—	60,05
5	180—200	120	ușor friabil	97,8	63,33	64,1
6	180—200	240	ușor friabil	96,1	65,61	67,12

Tabelul 2

OBȚINEREA $Na_2H_2P_2O_7$ PRIN CALCINAREA $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ ȘI RĂCIRE LENTĂ

Nr. probei	Condiții de lucru		Aspect	η, %	Conținut P_2O_5, %	
	T, °C	τ, min			schimb ionic	chimic
1	210—300	60	ușor friabil	94,2	—	62,3
2	210—300	120	friabil	96,3	65,7	66,3
3	210—300	240	dur	98,6	68,2	67,6
4	180—200	60	ușor friabil	95,08	—	61,4
5	180—200	120	ușor friabil	96,1	64,99	65,6
6	180—200	240	dur	96,01	66,35	67,5

Tabelul 3

OBȚINEREA $Na_2H_2P_2O_7$ PRIN CALCINAREA NaH_2PO_4 ȘI RĂCIRE BRUSCĂ

Nr. probei	Condiții de lucru		Aspect	η, %	Conținut P_2O_5, %	
	T, °C	τ, min			schimb ionic	chimic
1	210—300	120	friabil	97,3	—	65,02
2	210—300	240	dur	95,7	—	67,2
3	180—200	120	friabil	97,8	63,59	64,02
4	180—200	240	friabil	95,7	65,35	66,57

Tabelul 4

OBȚINEREA $Na_2H_2P_2O_7$ PRIN CALCINAREA NaH_2PO_4 ȘI RĂCIRE LENTĂ

Nr. probei	Condiții de lucru		η, %	Aspect	Conținut P_2O_5, %
	T, °C	τ, min			chimic
1	210—250	120	96,8	friabil	65,5
2	210—250	240	95	dur	67,5
3	180—200	120	95,2	friabil	64,6
4	180—200	240	95,9	friabil	66,66

Tabelul 5

CONȚINUTUL TEORETIC DE P_2O_5 TOTAL ÎN DIFERITE SPECII FOSFATICE

Specii fosfatice	P_2O_5, %
NaH_2PO_4	59,17
$Na_2H_2P_2O_7$	63,96
$(NaPO_3)_n$	69,61

de temperatură de 20°C/min. Se menține temperatura de calcinare timp de 120 min., apoi capsula este scoasă la aer și lăsată să se răcească. Analiza chimică prin schimb ionic și analiza spectrală confirmă puritatea produsului.

Concluzii

Deshidratarea blîndă a unui fosfat diacid de sodiu poate duce la un produs cu un conținut cît mai ridicat de pirofosfat diacid de sodiu; de aceea, în studiul efectuat, s-a urmărit modul de influență a diverșilor parametri, ca: temperatura de deshi-

dratare, timpul de menținere la temperatura maximă, modul de răcire, presiunea vaporilor de apă din sistem. Rezultatele obținute au permis elaborarea unui proces tehnologic din care să rezulte un produs cu un conținut de pirofosfat diacid apropiat de cel teoretic.

Bibliografie

1. VAN WAZER, J. R., „Phosphorus and its Compounds" (trad. lb. rusă) Izd. Inostr. Litrér Moscova, 1962.
2. ARON, J. L., Brevet R.F.G. 2709463, 1977.
3. CLEM, A. Brevet S.U.A. 3949560, 1976.
4. AUDRIETH, F. D. și BELL, R. N., Inorg. Syntheses 3, 1950, p. 85.
5. KIRK, R. E. și OTHMER, D. F., „Encyclopedia of Chemical Technology", Intersci. Publishers, Inc., 15, 1968, p. 241.
6. BELL, R. N., Ann. Chem., 19, 1947, p. 87.
7. BELL, R. N., Inorg. Eng. Chem., 39, 1947, p. 136.
8. VOLFKOVIVI, S. I., KUBOSOVA, L. V., KORMINA, H. L. și ROSLEYA, T. L., Dokl. Akad Nauk. S.S.S.R., 220, nr. 4, 1975, p. 844.
9. THILO, E., Chem. Techn. 4, 1952, p. 345.
10. NEGOIU, D., „Tratat de chimie anorganică", II, Ed. Tehnică, București, 1972.
11. DE SALLIER, D. HOGNON, B., BOUELE, A., Compt. Rend. Acad. Sc. Paris, 272, nr. 3, 1971, p. 290.
12. DE SALLIER, D., DUGLEUX, P., Compt. Rend. Acad. Sc. Paris, 275, nr. 3, 1972, p. 1 463.
13. WATANABE MAKOTO, Bull. Chem. Soc. Japan, 54, nr. 3, 1981, p. 734.
14. KOLLINEY, S. Y., Topics Phosphorus Chem., 7, 1972, p. 225.
15. LANCK, K. M., Brevet R.F.G. 2749581, 1978.
16. REINEMANN, G., Brevet R.D.G. 124193, 1977.
17. CLEM, A., Brevet S.U.A. 3949560, 1976.

Intrat în redacție: 28.VII.1983

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Fe. Organoiron Compounds. Part B 11. Mononuclear Compounds 11. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Fe. Compuși fier-organici. Fascicula B 11. Compuși mononucleari 11.** Springer Verlag. Berlin, 1983, 447 pag.

Volumul recenzat este a unsprezecea fasciculă care tratează combinațiile fier-organice mononucleare. Fasciculele B 8 — B 10 încă nu au fost publicate, dar luînd în considerare și fasciculele din seriile A (ferocen) și C (compuși polinucleari), volumul de literatură acoperită de tratatul Gmelin este impresionant, reflectînd o mare cantitate de cunoștințe acumulate despre compușii organici ai fierului.

Fascicula B 11 tratează una dintre clasele cele mai importante și numeroase de derivați organici ai fierului, și anume, compușii care conțin o grupare ciclopentadienilică, legată de fier (prin cinci atomi de carbon). Fragmentul C_5H_5Fe, astfel format, mai poate coordina diferite grupări donoare, cel mai frecvent, molecule de monoxid de carbon, alături de alți liganzi, pentru a completa configurația electronică a metalului, pînă la realizarea configurației de gaz nobil. Compușii care conțin unitatea $C_5H_5Fe(CO)$ sînt descriși integral în volumul recenzat, iar derivații grupării $C_5H_5Fe(CO)_2$ sînt tratați numai parțial, urmînd ca fascicula B 12 să încheie prezentarea lor.

Gruparea C_5H_5Fe are nevoie de cinci electroni pentru realizarea configurației de gaz nobil și obține acești electroni în moduri variate, de la liganzi donori, de diferite tipuri. Exemple de compuși astfel formați sînt anionii $[C_5H_5Fe(PF_3)_2]^-$ și cationii de tipul $[C_5H_5Fe(PR_3)_3]^+$ ($R = OC_2H_5$, CH_3 etc.). Numeroase alte combinații de liganzi, totalizînd o donare de cinci electroni, se realizează, relativ ușor, cu variate molecule donoare, dînd naștere unei mari diversități de compoziții și structuri. Un grup interesant de compuși care conțin gruparea C_5H_5Fe sînt complecșii cu liganzi boranici. Sînt prezentați și complecși nitrozilici, ca $Na_2[C_5H_5Fe(NO)]$.

Gruparea $C_5H_5Fe(CO)$ are nevoie de trei electroni pentru realizarea configurației de gaz nobil la metal. Cu liganzi potrivit combinați, această cerință este satisfăcută, în numeroase cazuri, și se formează astfel anionul $[C_5H_5Fe(CO)(CN)_2]^-$, molecule neutre $C_5H_5Fe(CO)(SiR_3)_2X$, $C_5H_5Fe(CO)DX$ (unde $D = PR_3$, AsR_3, X = halogen, alchil etc.), sau cationi $[C_5H_5Fe(CO)X]^+$ ($X = PR_3$), care reprezintă doar o mică selecție dintr-un număr extrem de mare de compuși descriși în literatură și tratați detaliat în volumul recenzat sau sistematizați în tabelele din volum. În gruparea $C_5H_5Fe(CO)_2$, metalul trebuie să primească doar un electron pentru a atinge configurația de gaz nobil. Aceasta se realizează prin formarea unei legături sigma, în derivați de tipul $C_5H_5Fe(CO)_2R$ (R = H, halogen, pseudohalogen, $-OS(O)R$, $-O-SO_2R$, $-OCOR$, $-SR$, $-SO_2R$, $-SeR$, $-NR_2$, $-PR_2$, $-AsR_2$ etc.). Toți acești derivați sînt prezentați în ultima parte a volumului.

Marea diversitate de combinații fier-ciclopentadienilice nu epuizează posibilitățile preparative, existente în acest domeniu, fiindcă mai pot fi puși în joc și alți liganzi organici și anorganici care pot satisface cerințele electronice ale metalului. Au fost explorate doar o parte din aceste posibilități, deschizînd un cîmp larg de investigare pentru viitor. Volumul recenzat este valoros fiindcă pune la îndemîna cercetătorului date complete, despre compușii sintetizați și studiați pînă în prezent, lăsînd să se întrevadă clar posibilități noi de sinteză. Pentru elucidarea și confirmarea structurilor amintite, s-au folosit toate metodele fizico-chimice moderne, spectroscopice și difractometrice. Studiile bazate pe difracția razelor X, care tind tot mai mult să devină un auxiliar de rutină a chimistului sintetician, constituie dovezi necontestabile asupra structurilor moleculare, de tip neclasic, ale compușilor fier-organici.

I. HAIDUC

CONSTANTIN CALISTRU
STELIAN PETRESCU
CORNELIA LEONTE
ALEXANDRU SZÉP

Studiul echilibrului procesului de salefiere cu amoniac a soluțiilor corespunzătoare sistemului $(NH_4)_2SO_4$—NH_4Cl—H_2O

C.Z.: 66.065.31:541.123.3

În lucrare, se analizează echilibrul procesului de salefiere cu amoniac a soluțiilor mume, rezultate la fabricarea sulfatului de potasiu (prin dublu schimb din sulfat de amoniu și clorură de potasiu), utilizînd metoda grafică. Rezultatele evidențiază posibilitatea stabilirii unei noi tehnologii de obținere a sulfatului de potasiu.

The paper analyses the equilibrum of the ammonia salefiation process of mother liquers obtained in the manufacturing of potassium sulphate (by double exchange from ammonium sulphate and potassium chloride) using the graphical method. The results of this research show the possibility to establish a new technology for the potassium sulphate manufacturing.

В работе обсуждается равновесие процесса аммонизации аммиаком маточных растворов, образующихся в производстве сернокислого калия (двойным обменом из сернокислого аммония и хлористого калия), используя графический метод. Результаты этих исследований доказывают возможность разработать новую технологию получения сернокислого калия.

În cadrul procesului de obținere a sulfatului de potasiu din soluții reziduale de sulfat de amoniu și clorură de potasiu, rezultă (după separarea sulfatului de potasiu) o soluție-mumă care conține $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, KCl, K_2SO_4 și H_2O [4]. Pentru stabilirea unei tehnologii eficiente de obținere a sulfatului de potasiu, este necesară prelucrarea acestei soluții, în scopul utilizării ei ca îngrășămînt în agricultură. Una dintre etapele prelucrării soluției-mume o constituie separarea sulfatului de amoniu, prin salefiere cu amoniac.

În această lucrare, se studiază echilibrul solid-lichid în procesul de separare a sulfatului de amoniu, prin salefierea cu amoniac a soluției-mume, utilizînd metoda grafică specifică sistemelor cuaternare cu ion comun [1, 2].

Influența compoziției inițiale a sistemului asupra gradului de separare a sulfatului de amoniu la echilibru

Soluția-mumă, rezultată la separarea sulfatului de potasiu, conține cantități mici de KCl și K_2SO_4, sub 1,5%, care, practic, nu influențează echilibrul procesului de salefiere cu amoniac și, ca urmare, pentru studiul la echilibru, s-a luat în considerare faptul că soluția-mumă corespunde sistemului: $(NH_4)_2SO_4$ — NH_4Cl—H_2O.

În aceste condiții, ecuația caracteristică procesului de salefiere cu amoniac poate fi scrisă sub forma:

$$[(NH_4)_2SO_4 + NH_4Cl + H_2O]_l + [NH_3 + A'']_g \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [(NH_4)_2SO_4]_s + [(NH_4)_2SO_4 + NH_4Cl + NH_3 + H_2O]_e + [NH_3 + A'']_g \quad (1)$$

Procesele elementare de transformare care au loc sînt:

$$NH_3[]_g \rightleftarrows NH_3[]_l \quad (2)$$

$$(NH_4)_2SO_4[]_l \rightleftarrows (NH_4)_2SO_4[]_s \quad (3)$$

Gradele de transformare a celor două procese se pot defini prin relațiile:

$$\eta_{NH_3} = \frac{n^{01}_{NH_3[]g} - n^{1}_{NH_3[]g}}{n^{01}_{NH_3[]g}} = \frac{n^{1}_{NH_3[]l}}{n^{01}_{NH_3[]g}} \quad (4)$$

$$\eta_{(NH_4)_2SO_4} = \frac{n^{02}_{(NH_4)_2SO_4[]l} - n^{2}_{(NH_4)_2SO_4[]l}}{n^{02}_{(NH_4)_2SO_4[]l}} = \frac{n^{2}_{(NH_4)_2SO_4[]s}}{n^{02}_{(NH_4)_2SO_4[]l}} \quad (5)$$

Utilizînd relația (5) și ecuația algebrică de bilanț de materiale pentru clorura de amoniu, s-a stabilit următoarea relație de calcul al gradului de separare a sulfatului de amoniu:

$$\eta_{(NH_4)_2SO_4} = 1 - \frac{\overline{X}^{0,SA}_{NH_4Cl}\left(1 - \overline{X}^{SA}_{NH_3} - \overline{X}^{SA}_{NH_4Cl}\right)}{\overline{X}^{SA}_{NH_4Cl}\left(1 - \overline{X}^{0,SA}_{NH_3} - \overline{X}^{0,SA}_{NH_4Cl}\right)} \quad (6)$$

Gradul de transformare la echilibru a sulfatului de amoniu, la presiune și temperatură constante,

Prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, ing. STELIAN PETRESCU, prof. dr. ing. CORNELIA LEONTE, și ing. ALEXANDRU SZEP, Institutul Politehnic Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

este o funcție de compoziția inițială a sistemului, care poate fi redată prin mărimile:

$$\overline{X}^{0,SA}_{NH_4Cl},\ \overline{X}^{0,SA}_{NH_3},\ \dot{X}^{0,SA}_{H_2O} \text{ sau: } \overline{X}^{0*,SA}_{NH_4Cl},\ \overline{X}^{0,SA}_{NH_3},\ \dot{X}^{0,SA}_{H_2O}.$$

Aici s-a luat în considerare compoziția inițială a sistemului, exprimată prin mărimile:

$$\overline{X}^{0*SA}_{NH_4Cl} = \frac{1}{1 + \dfrac{\overline{X}^{0*}_{(NH_4)_2SO_4[]l}}{\overline{X}^{0*}_{NH_4Cl[]l}}};$$

$$\overline{X}^{0,SA}_{NH_3} = \frac{1}{1 + \dfrac{m^{0*}_{[]l}}{m^{0}_{NH_3}}\left(\overline{X}^{0*}_{(NH_4)_2SO_4[]l}\,\overline{X}^{0*}_{NH_4Cl[]l}\right)}$$

$$\dot{X}^{0}_{H_2O} = \frac{1 - \overline{X}^{0*}_{(NH_4)_2SO_4[]l} - \overline{X}^{0*}_{NH_4Cl[]l}}{\overline{X}^{0*}_{(NH_4)_2SO_4[]l} + \overline{X}^{0*}_{NH_4Cl[]l} + \dfrac{m^{0}_{NH_3}}{m^{0*}_{[]l}}} \qquad (7)$$

Pentru a studia influența compoziției inițiale a sistemului asupra $\eta^e_{(NH_4)_2SO_4}$, s-a construit diagrama

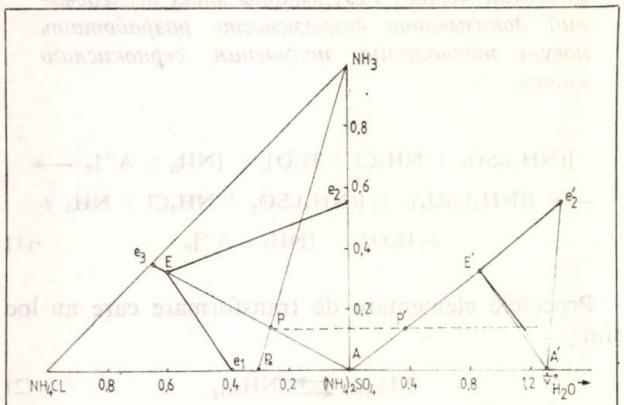


Fig. 1. Diagrama de calcul

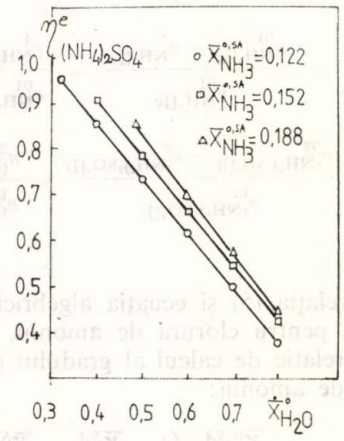


Fig. 2. Dependența $\eta^e_{(NH_4)_2SO_4} - \dot{X}^0_{H_2O}$ pentru $\overline{X}^{0*,SA}_{NH_4Cl} = 0,25$.

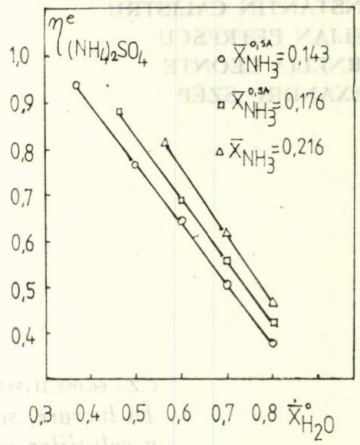


Fig. 3. Dependența $\eta^e_{(NH_4)_2SO_4} - \dot{X}^0_{H_2O}$ pentru $\overline{X}^{0*,SA}_{NH_4Cl} = 0,30$.

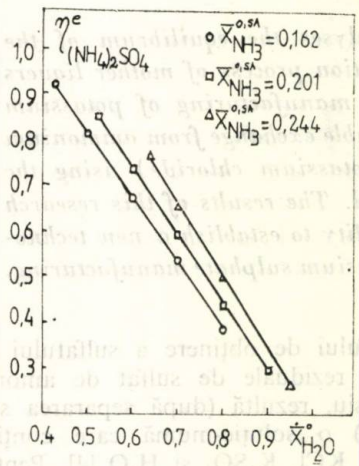


Fig. 4. Variația $\eta^e_{(NH_4)_2SO_4}$ cu $\dot{X}^0_{H_2O}$ pentru $\overline{X}^{0*,SA}_{NH_4Cl} = 0,35$.

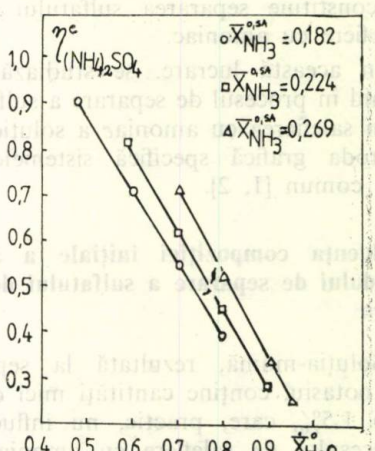


Fig. 5. Variația $\eta^e_{(NH_4)_2SO_4}$ cu $\dot{X}^0_{H_2O}$ pentru $\overline{X}^{0*}_{NH_4Cl} = 0,40$.

de calcul al sistemului cuaternar $(NH_4)_2SO_4 - NH_4Cl - NH_3 - H_2O$ (fig. 1), cu datele de echilibru existente în literatură [3], la presiunea $p = 1$ atm și $T = 25°C$.

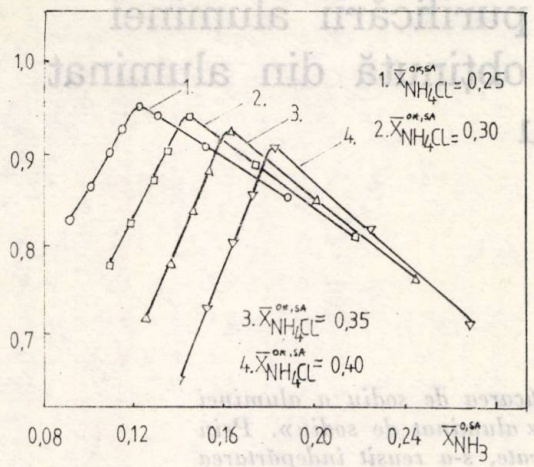


Fig. 6. Dependența $\eta^{e}_{(NH_4)_2SO_4} - \dot{\bar{X}}^{0,SA}_{NH_3}$

pentru $\dot{\bar{X}}^{0}_{H_2O}$ = minim.

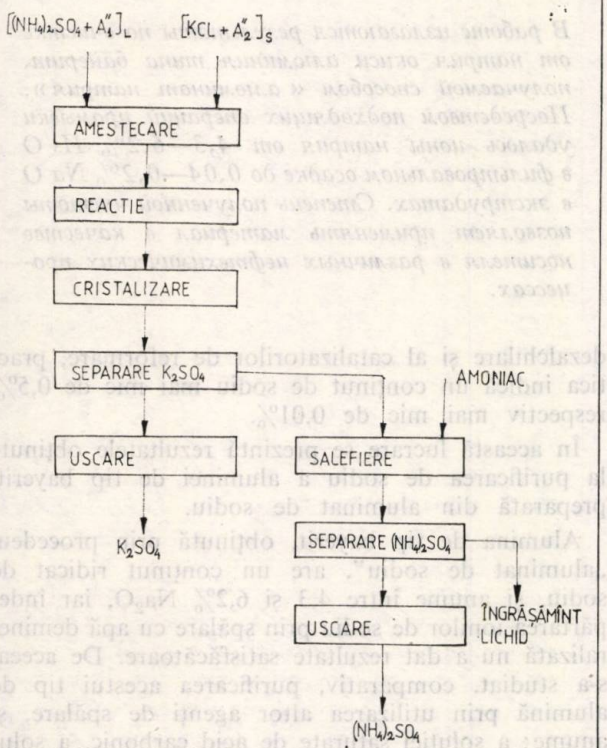


Fig. 7. Schema tehnologică pentru procesul de obținere a sulfatului de potasiu

Cu relația (6), în care mărimile finale $\bar{X}^{SA}_{NH_3}$, $\bar{X}^{SA}_{NH_4Cl}$ sînt mărimi de echilibru (care se determină grafic pe curba de echilibru a diagramei de calcul), s-a calculat $\eta^{e}_{(NH_4)_2SO_4}$, utilizînd metoda grafică [1, 2]. Pentru mărimile inițiale, s-au luat în calcul valorile:

$$\bar{X}^{0*,SA}_{NH_4Cl} = 0,25 - 0,40; \quad \dot{\bar{X}}^{0}_{H_2O} = 0,32 - 0,95;$$

$$\bar{X}^{0,SA}_{NH_3} = 0,1220 - 0,2690.$$

Rezultatele obținute sînt prezentate în figurile 2—5. Se constată că $\eta^{e}_{(NH_4)_2SO_4}$ scade cu creșterea numărului apei $(\dot{\bar{X}}^{0}_{H_2O})$ și că această dependență este liniară. De asemenea, se constată că gradul de separare a sulfatului de amoniu la echilibru crește odată cu creșterea conținutului în amoniac al sistemului și scade cu creșterea concentrației soluției utilizate în procesul de salefiere $(\bar{X}^{0*,SA}_{NH_4Cl})$.

În figura 6, este reprezentată variația gradului de separare maxim a sulfatului de amoniu la echilibru, în funcție de $\bar{X}^{0,SA}_{NH_3}$ și $\bar{X}^{0,*SA}_{NH_4Cl}$. Se observă că $\eta^{e}_{(NH_4)_2SO_4}$ scade cu creșterea lui $\bar{X}^{0*,SA}_{NH_4Cl}$. Din cele prezentate, rezultă că, pentru obținerea unui grad de separare maxim a sulfatului de amoniu în procesul de salefiere, este necesar să se utilizeze soluții cît mai concentrate în sulfat de amoniu, iar numărul apei $(\dot{\bar{X}}^{0}_{H_2O})$ să fie cît mai mic.

Concluzii

S-a cercetat echilibrul procesului de separare a sulfatului de amoniu prin salefiere cu amoniac, utilizînd metoda grafică. Acest studiu a permis stabilirea valorilor parametrilor procesului, datele obținute constituind un valoros ghid pentru conducerea procesului industrial.

Pe baza celor arătate, se poate evidenția posibilitatea stabilirii unei tehnologii eficiente de obținere a sulfatului de potasiu (fig. 7), care constă în tratarea soluțiilor de sulfat de amoniu de la fabricarea caprolactamei cu clorură de potasiu, separarea sulfatului de potasiu format și, apoi, prelucrarea soluției-mume rezultate, cu obținerea sulfatului de amoniu și a unui îngrășămînt chimic lichid.

Notații

$m^{0}_{NH_3}$ — masa amoniacului utilizat la salefiere;

$m^{0*}_{[]l}$ — masa soluției utilizată la salefiere;

$\bar{X}^{0*}_{A_i[]_l}$ — fracția de masă a componentului A_i din soluția utilizată la salefiere;

$\bar{X}^{0,SA}_{A_i}$, $\bar{X}^{SA}_{A_i}$ — fracția de masă a componentului A_i, exprimat în săruri anhidre din sistemul inițial, respectiv, final;

$\dot{\bar{X}}^{0}_{H_2O}$ — numărul apei sistemului inițial;

$\eta^{e}_{(NH_3)_4SO_4}$ — gradul de separare a sulfatului de amoniu, la echilibru.

Bibliografie

1. CALISTRU, C. și LEONTE, C., „Tehnologia substanțelor anorganice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972.
2. FILIPESCU, L. și PINCOVSCHI, E., „Echilibrul solid-lichid", Ed. Tehnică, București, 1980.
3. HILL, C. și LOUCKS, I., Am. Chem. Soc., 59, 1937, p. 2 097.
4. CALISTRU, C., PETRESCU, S., DULMAN, V. și BERBECE, P., „Noi posibilități de reintegrare a materialelor secundare în circuitul economic", Vol. I — Simpozion, Piatra Neamț, 1982.

Intrat în redacție: 12.VII.1983

SERGIU POPOIU
ANA RUSSU
ECATERINA POP
MARIA MĂNOIU
GABRIELA POSSA

Studiul purificării aluminei bayerit obținută din aluminat de sodiu

C.Z.: 661.862.22:66.067

Se prezintă rezultatele obținute la purificarea de sodiu a aluminei de tip bayerit obținută prin procedeul « aluminat de sodiu ». Prin utilizarea unor metode de spălare adecvate, s-a reușit îndepărtarea ionilor de sodiu, de la un conținut cuprins între 4,3 și 6,2% Na_2O în turtă, la un conținut în extrudate care variază de la 0,04 la 0,2% Na_2O. Gradul de puritate obținut este corespunzător utilizării acestui suport în diverse procese petrochimice.

The results obtained at the removal of sodium from the bayerit type alumina obtained by the "sodium aluminate" process, are presented. By using some adequated washing methods, the sodium ions were removed: the cake had a content of 4.3—6.2% Na_2O, while the extruded products had 0.04—0.2% Na_2O. The degree of purity obtained corresponds to the use of this carrier in several petrochemical processes.

В работе излагаются результаты по очистке от натрия окиси алюминия типа байерит, получаемой способом « алюминат натрия ». Посредством подходящих операций промывки удалось ионы натрия от 4,3—6,2% Из О в фильтровальном осадке до 0,04—0,2% Na O в экструдатах. Степень полученной чистоты позволяет применять материал в качестве носителя в различных нефтехимических процессах.

Importanța aluminei în cataliza eterogenă este recunoscută în practica industrială. Ca suport sau drept catalizator, alumina este utilizată în multe procese catalitice aplicate industrial, și anume: izomerizare, alchilare, deshidratarea alcoolilor, reformare, cracare catalitică, hidrofinare etc.

Calitatea aluminelor preparate este influențată, printre altele, de prezența ionilor de sodiu. Aceștia afectează atît activitatea inițială a catalizatorilor, cît și „viața" acestora, prin accelerarea sinterizării [1].

Pentru îndepărtarea ionilor de sodiu, precipitatele de alumină se spală imediat după precipitare sau, mai ușor, după fazele de filtrare și uscare. Spălarea precipitatelor se poate face, la scară de laborator, pe pîlnii filtrante de tip Büchner sau, la scară-pilot și industrială, pe filtre rotative, sub vid. De asemenea, precipitatele se pot spăla prin decantare și repulpare cu volume de apă conținînd sau nu ioni de NH_4^+, Al^{+3} etc. [1—4].

Conținutul de sodiu reținut de aluminele hidratate sau calcinate este în funcție de procedeul de preparare (din azotat de aluminiu, din aluminat de sodiu etc.), în timp ce cantitatea de sodiu admisă depinde de domeniul de utilizare a aluminelor. Astfel, în cazul catalizatorilor de hidrofinare se recomandă un conținut de sodiu nu mai mare de 0,1% [5, 6], iar în cazul catalizatorilor de hidrodezalchilare și al catalizatorilor de reformare, practica indică un conținut de sodiu mai mic de 0,5%, respectiv mai mic de 0,01%.

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute la purificarea de sodiu a aluminei de tip bayerit, preparată din aluminat de sodiu.

Alumina de tip bayerit, obținută prin procedeul „aluminat de sodiu", are un conținut ridicat de sodiu, și anume între 4,3 și 6,2% Na_2O, iar îndepărtarea ionilor de sodiu prin spălare cu apă demineralizată nu a dat rezultate satisfăcătoare. De aceea, s-a studiat, comparativ, purificarea acestui tip de alumină prin utilizarea altor agenți de spălare, și anume: a soluției saturate de acid carbonic, a soluției de azotat de amoniu 5% și a soluției de bicarbonat de amoniu 5%.

Alegerea agenților de spălare a avut ca bază proprietatea de schimb ionic între ionii de H^+, respectiv NH_4^+, și ionii de Na^+.

Ca mod de lucru, s-a optat pentru contactarea aluminei sub formă de turtă, de extrudate calcinate și sub ambele forme (turtă, extrudate), cu soluțiile de purificare menționate.

Fasonarea turtei de alumină s-a făcut prin extrudere. Extrudatele obținute s-au uscat la 110°C și, în final, au fost calcinate 4 ore, la 550°C.

Dozarea sodiului din alumină s-a făcut prin emisie atomică. De asemenea, avîndu-se în vedere prezența în mediul de purificare a ionilor NH_4^+, CO_3^{2-} și NO_3^-, precum și a unui timp îndelungat de contactare a

Dr. ing. SERGIU POPOIU, ing. ANA RUSSU, dr. ing. ECATERINA POP, dr. ing. MARIA MĂNOIU și chim. GABRIELA POSSA, Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești

Tabelul 1

INFLUENȚA AGENȚILOR DE PURIFICARE, A RAPORTULUI AGENT DE PURIFICARE: ALUMINĂ (*R*), A NUMĂRULUI DE CONTACTĂRI (*N*), ȘI A TIMPULUI DE CONTACTARE (*T*) ASUPRA CONȚINUTULUI DE SODIU DIN TURTA DE ALUMINĂ DE TIP BAYERIT

Agent de purificare	Conținut în Na_2O față de alumină calcinată, %															
	inițial	număr de contactări (*N*)			timp, min	*R*, kg/kg	raport agent purificare/alumină, (*R*), kg/kg			timp min	*N*	timp contactare, min			*R* kg/kg	*N*
		1	3	5			5	15	30			30	60	90		
Apă demineralizată	6,2	0,57	0,51	0,46	60	15	0,58	0,57	0,51	60	1	0,61	0,57	0,54	15	1
Soluție saturată de H_2CO_3	6,2	0,42	0,39	0,35	60	15	0,46	0,42	0,41	60	1	0,49	0,42	0,39	15	1
Soluție de NH_4NO_3, 5%	6,2	0,54	0,48	0,42	60	15	0,56	0,54	0,49	60	1	0,56	0,54	0,52	15	1
Soluție de NH_4HCO_3 5%	6,2	0,60	0,52	0,48	60	15	0,61	0,59	0,52	60	1	0,61	0,59	0,53	15	1

Tabelul 2

INFLUENȚA AGENȚILOR DE PURIFICARE, A RAPORTULUI AGENT DE PURIFICARE: ALUMINĂ (*R*), A NUMĂRULUI DE CONTACTĂRI (*N*) ȘI A TIMPULUI DE CONTACTARE (*T*) ASUPRA CONȚINUTULUI DE SODIU DIN EXTRUDATELE CALCINATE DE ALUMINĂ

Agent de purificare	Conținut în Na_2O față de alumina calcinată. %															
	Inițial	număr de contactări (*N*)				timp, min.	*R*, kg/kg	raport agent purificare/alumină (*R*), kg/kg			timp min	*N*	timp contactare			*R*, kg/kg	*N*
		1	3	5	7			5	15	30			30	60	90		
Apă demineralizată	4,3	2,8	2,4	2,1	1,56	60	15	3,7	2,8	—	60	1	3,94	2,8	2,9	15	1
Soluție saturată de H_2CO_3	4,3	2,7	2,0	1,7	1,11	60	15	2,9	2,7	2,7	60	1	3,22	2,7	2,5	15	1
Soluție de NH_4NO_3, 5%	4,3	1,3	0,94	0,85	0,80	60	15	1,9	1,3	1,5	60	1	2,20	1,3	1,4	15	1
Soluție de NH_4HCO_3, 5%	4,3	2,7	2,4	2,3	1,75	60	15	3,3	2,7	2,1	60	1	3,5	2,7	2,5	15	1

Tabelul 3

INFLUENȚA AGENȚILOR DE PURIFICARE ȘI A NUMĂRULUI DE CONTACTĂRI ASUPRA CONȚINUTULUI ÎN SODIU DIN ALUMINĂ TRATATĂ INIȚIAL SUB FORMĂ DE TURTĂ ȘI ÎN FINAL SUB FORMĂ DE EXTRUDATE

Agent de purificare	Turtă	Extrudate					
	conținut în Na_2O, %						
	inițial	1	inițial	număr contactări 1	3	5	timp, min	raport agent de purificare, Al_2O_3, kg/kg
Apă demineralizată	6,2	0,56	0,56	0,52	0,50	0,48	60	15
Soluție saturată de H_2CO_3	6,2	0,41	0,41	0,12	0,041	0,04	60	15
Soluție de NH_4NO_3, 5%	6,2	0,52	0,52	0,13	0,12	0,12	60	15
Soluție de NH_4CO_3H, 5%	6,2	0,53	0,53	0,22	0,12	0,14	60	15

aluminei cu agenții de purificare folosiți, s-au urmărit și caracteristicile de porozitate a aluminei, înainte și după purificare. Determinarea caracteristicilor de porozitate s-a făcut prin metoda BET.

Eliminarea sodiului din turta de alumină s-a realizat la temperatura camerei, într-un vas prevăzut cu agitator. După contactare, alumina s-a separat de agentul de purificare prin filtrare la vid. În cazul

Tabelul 4

INFLUENȚA AGENȚILOR DE PURIFICARE ȘI A NUMĂRULUI DE SPĂLĂRI ASUPRA CARACTERISTICILOR DE POROZITATE A ALUMINEI BAYERIT(R = 15 kg/kg, T = 60 MIN)

Agent de purificare	Suprafață specifică, m^2/g		Volumul total de pori, cm^3/g		Raza medie a porilor, Å		Distribuția porilor, %													
							0—25 Å		25—50 Å		50—100 Å		100—300 Å		300—1000 Å		1 000—10 000 Å		10 000—75 000 Å	
	NUMĂR DE CONTACTĂRI																			
	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5
Apă demineralizată	203		0,57		56		27		18		11		5		4		29		5	
Soluție saturată H_2CO_3	209	205	0,55	0,58	55	56	31	33	25	20	8	6	8	4	3	4	21	27	3	6
Soluție de NH_4NO_3, 5%	216	215	0,56	0,61	52	57	29	33	23	19	8	5	8	6	10	4	18	30	3	2
Soluție de NH_4HCO_3, 5%	217	220	0,54	0,59	49	54	33	33	24	19	9	4	5	4	5	3	21	23	3	12

extrudatelor de alumină, îndepărtarea sodiului s-a făcut, de asemenea, la temperatura camerei, dar într-un sistem care permite o foarte bună contactare între extrudate și agenții de purificare utilizați.

În tabelele 1 și 2, sînt arătate rezultatele obținute privind influența agenților de purificare folosiți, a raportului agent de purificare: alumină (R), a numărului de contactări (N) și a timpului de contactare (T) asupra conținutului de sodiu din turta de alumină și din extrudatele de alumină calcinate.

Tabelul 3 prezintă influența agenților de purificare utilizați și a numărului de contactări asupra conținutului de sodiu din alumina purificată inițial, sub formă de turtă și, în final, după fasonare, sub formă de extrudate.

Influența agenților de purificare aleși și a numărului de contactări asupra texturii aluminei sînt redate în tabelul 4.

Datele din tabelele 1 și 2 arată că după prima contactare, indiferent de agenții de purificare utilizați, respectiv de ceilalți parametri de purificare folosiți, cantitatea de Na_2O scade foarte mult, și anume de la 6,2 la 0,4—0,6%, respectiv de la 4,3 la 1—3%. Conținutul de Na_2O după prima contactare și după a 5-a, respectiv a 7-a contactare, indiferent de parametrii de purificare utilizați, nu se mai modifică în aceeași măsură ca după prima contactare.

Rezultă că îndepărtarea Na_2O din alumină prin cele două procedee (din turtă sau din extrudate) prezintă un nivel limitat (0,5%, respectiv 1%), care nu se modifică, indiferent de parametrii de purificare utilizați. Eliminarea Na_2O din turta de aluminiu (după prima contactare conținutul de Na_2O este între 0,4 și 0,6%, iar după a 5-a contactare, ajunge la 0,4—0,5%) se face mai bine decît eliminarea Na_2O din extrudate (după prima contactare, conținutul de Na_2O este de 2—3%, iar după a 7-a contactare, ajunge la 1—2%).

Datele arătate în tabelul 3 indică clar superioritatea metodei de purificare aplicate, metodă care implică inițial o singură contactare a turtei de alumină cu agenții de purificare aleși și, în final, după fasonarea acesteia în extrudate și calcinarea lor, una pînă la trei contactări ale extrudatelor cu aceiași agenți de purificare folosiți inițial. Astfel, conținutul de Na_2O scade, în turta de alumină, inițial de la 6,2 la 0,4—0,5%, iar în final, după a 3-a contactare, respectiv a 5-a contactare a extrudatelor calcinate se ajunge la cantități de Na_2O cuprinse între 0,1 și 0,04%, în funcție de agentul de purificare folosit.

În ceea ce privește eficiența agenților de purificare utilizați, soluția saturată de acid carbonic dă rezultate superioare soluțiilor de azotat de amoniu 5% și de bicarbonat de amoniu 5%. În cazul soluției saturate de acid carbonic, conținutul de Na_2O scade de la 6,2%, în turtă, la 0,04%, în extrudate, în timp ce pentru celelalte două soluții conținutul de Na_2O scade de la 6,2% în turtă, la 0,1%, în extrudate.

În legătură cu caracteristicile de porozitate ale aluminei după purificare, datele obținute (tabelul 4) arată că agenții de purificare utilizați, respectiv numărul mare de contactări, influențează în foarte mică măsură caracteristicile de porozitate ale aluminei.

În concluzie, cercetările efectuate pentru purificarea aluminei tip bayerit, obținută prin procedeul „aluminat de sodiu", arată posibilitatea îndepărtării ionilor de sodiu de la un conținut de aproximativ 6% Na_2O în turtă, la un conținut în extrudate care variază de la 0,04 la 0,1% Na_2O.

Pentru purificarea aluminei tip bayerit este suficient să se facă, inițial, o singură spălare a turtei de alumină cu apă demineralizată și, în final, după fasonarea turtei în extrudate și calcinarea acestora, spălarea extrudatelor o dată pînă la trei ori cu soluție saturată de acid carbonic.

Gradul de puritate al aluminei tip bayerit, tratată conform procedeului de purificare menţionat, este corespunzător pentru utilizarea acesteia ca suport pentru o serie de procese catalitice (hidrofinare, hidrodezalchilare etc.).

Agenţii de spălare folosiţi, ca şi numărul relativ mare de spălări, afectează în foarte mică măsură caracteristicile de porozitate ale acestui tip de alumină.

Bibliografie

1. WELTHER ,E., FEYER–IONESCU, S., IONESCU, G., TURJANSCHI, C., GHIONEA, E., ,,Hidrofinare-Hidrocracare", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967, p. 38.
2. PINES, H., HOOG, O. W., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 2471.
3. CIAPETTA, F. G. şi PLANK, C. J., ,,Catalysis", I, New-York, Londra, Reinhold Publ. Co., 1954.
4. IOFFE, I. I. şi PISMEN, L. M., ,,Cataliza eterogenă" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967, p. 273.
5. PORTER, F. W. B. şi HOUSAM, E. C., ,,Catalysis in Practice", Londra, IEC, 1963.
6. MCEVORY, S. E., Brevet S.U.A. 2993868, 1961.

Intrat în redacţie: 27.IV.1983

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. U. Uranium. Supplement Volume D 4. Cation Exchange and Chromatography of Uranium. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică . U. Uraniu. Volum suplimentar D 4. Schimb ionic şi cromatografia uraniului.** Springer Verlag, Berlin 1983, 319 pag.

În volumul recenzat sînt prezentate metodele de separare a uraniului, care implică prezenţa unei faze solide, şi anume, metodele bazate pe schimb ionic şi pe cromatografie. Acestea sînt, mai ales, metode de laborator, utilizate în scopuri analitice, şi, în măsură mult mai redusă, în scopuri tehnice. De aceea, volumul prezintă interes deosebit, pentru chimiştii analişti.

Volumul începe cu o listă a fasciculelor tratatului Gmelin consacrate radiului şi actinidelor. Lista este impresionantă prin numărul de volume pe care le cuprinde, majoritatea publicate în ultimii ani, reflectînd un interes susţinut şi neîntrerupt pentru acestè elemente, între care uraniul deţine rolul principal.

Primul capitol al volumului, „Schimbul cationic al uraniului", prezintă unele date istorice despre procesul citat, discută tipurile de răşini schimbătoare de ioni folosite şi, apoi, tratează în detaliu datele, în funcţie de gradul de oxidare a uraniului: uraniu tetravalent şi hexavalent. Majoritatea studiilor citate se referă la uraniul hexavalent, cercetat în condiţii foarte variate. Se sintetizează datele despre rapoartele de distribuţie, eluţia uraniului de pe coloană, separări, aplicaţii, pentru medii clorhidrice, sulfurice, nitrice, sau care conţin acizi organici.

Capitolul al 2-lea, „Schimbul ionic al uraniului pe materiale anorganice", prezintă un deosebit interes, datorită perspectivelor de utilizare a schimbătorilor de ioni anorganici (în special dioxid de titan) pentru separarea uraniului din apa de mare. S-au folosit ca schimbători de ioni fosfatul de zirconiu, difosfatul de zirconiu, fosfaţii de staniu, aluminiu, titan, arsenaţi, antimonaţi, heteropoliacizi, oxizi hidrataţi de titan, zirconiu, staniu, hidroxizi ai metalelor trivalente, silicagel, zeoliţi, alţi silicaţi, sulfură de plumb, cărbune activ etc.

Capitolul al 3-lea este intitulat „Schimbul ionic al uraniului pe răşini formatoare de chelaţi". Sînt prezentate răşinile comerciale care conţin grupări imidodiacetat (înrudite chimic cu reactivul EDTA), care reţin puternic uraniul hexavalent, ca, de exemplu, răşinile Chelex-100 (S.U.A.), Chelonit (R.D.G.), Varion CH-5 (R.P.U.), Lewatit TP-207 (R.F.G.), Diaion-CR-10 (Japonia), dar şi alte tipuri de răşini cu grupări funcţionale formatoare de chelaţi. Printre acestea, se pot cita răşini care conţin grupări derivate de la 8-hidroxichinolină, 1-hidroxipiridină, pirolidonă, azonaftoli şi piridilazofenoli, acid salicilic. O familie importantă de răşini chelante sînt cele care conţin grupări organofosforice, sulfonice, tiofosforice, aminoalchilfosfinice etc. Se constată că răşinile chelante sînt înrudite chimic cu reactivii utilizaţi pentru extracţia uraniului cu solvenţi, cu deosebirea că gruparea funcţională, în cazul de faţă, este fixată pe o matrice polimeră, transformînd astfel complexul, solubil în faza lichidă organică, într-o fază solidă.

Capitolul al 4-lea, „Separarea izotopilor de uraniu prin schimb ionic", citează, ca deosebit de semnificative, lucrările efectuate în Japonia de Kakihana şi în România de A. Căluşaru. Se discută bazele teoretice ale procesului şi realizarea experimentală; se prezintă datele referitoare la îmbogăţirea unor izotopi pe coloane schimbătoare de ioni, cu sau fără combinare cu reacţii redox şi aplicarea electromigrării pe coloane. În evaluarea procedeului, se arată că, factorul de separare într-un singur stadiu fiind mic, este necesară o cascadă de unităţi de separare. Există controverse referitoare la o posibilă concurare a procedeului de separare prin difuziune în fază gazoasă, de către metodele de îmbogăţire prin schimb ionic, fiind necesare noi cercetări.

Capitolul al 5-lea, „Transferul uraniului prin membrane" prezintă folosirea membranelor schimbătoare de ioni în celule electrolitice, îmbogăţirea izotopică a uraniului prin electromigrare în membrane schimbătoare de ioni, transferul uraniului prin membrane de solvenţi nemiscibili cu apa, electrozi membrană selectivi la uraniu. În legătură cu aceste procedee, sînt prezentate cîteva procese deosebit de interesante.

Capitolul al 6-lea este intitulat „Cromatografia de extracţie a uraniului" şi tratează o metodă care combină tehnica cromatografică şi extracţia lichid-lichid într-un singur proces. Sînt descrise bazele teoretice, apoi sînt prezentaţi componenţii utilizaţi în acest proces: solvenţii organici, materialele suport, fazele staţionare (tributilfosfat, acizi organofosforici, amine şi săruri cuaternare de amoniu, agenţi chelatici). Un tabel cuprinzător prezintă numeroase exemple, selectate dintr-un bogat material prezent în literatură.

Capitolul al 7-lea, „Cromatografia pe hîrtie a uraniului", descrie folosirea acestei tehnici în scopuri analitice de laborator cuprinzînd un tabel cu numeroase exemple. S-au folosit şi hîrtii impregnate cu răşini schimbătoare de anioni şi cationi, organici şi anorganici, sau cu heteropoliacizi. Sînt citate lucrările unor autori români (G. Marcu şi L. Ghizdavu; T. Năşcuţiu; C. Liteanu şi colaboratorii).

Capitolul al 8-lea „Electroforeza pe hîrtie a uraniului" prezintă separări ale uraniului de lantanide şi actinide, sau de alţi ioni metalici, determinări cantitative bazate pe această metodă, separări pe hîrtii impregnate cu schimbători de ioni. Şi în acest capitol sînt citate lucrări ale unor autori români (A. Botar şi alţii).

Capitolul al 9-lea „Cromatografia pe strat subţire a uraniului" descrie separări în care faza mobilă sau cea staţionară conţine agenţi complexanţi. Metoda este mai puţin utilizată. În acest capitol sînt citaţi alţi autori români (I. Haiduc şi M. Curtui).

Volumul recenzat conţine date din literatura publicată pînă la sfîrşitul anului 1980, în unele cazuri chiar mai recente. Lucrarea este o valoroasă monografie despre metodele cromatografice şi de schimb ionic aplicate în chimia analitică a uraniului şi este de reală utilitate cercetătorilor interesaţi.

I. HAIDUC

VIORICA NICU
RADU Z. TUDOSE

Transfer de masă cu reacție chimică necatalitică în sisteme solid-fluid.
IV. Sensibilitatea modelului eterogen

C.Z.: 541.123.2:66.012.3

Lucrarea studiază sensibilitatea proceselor chimice necatalitice solid-fluid, care se desfășoară conform modelului eterogen, pe baza matricelor de sensibilitate. În aceste sisteme, se studiază sensibilitatea parametrică. S-au ales ca parametri concentrația reactantului solid, concentrația reactantului gazos în masa fazei gazoase și coeficientul efectiv de difuziune a reactantului gazos în stratul solid poros.

The sensibility of heterogeneous non-catalytical solid-fluid chemical processes, which carry on in conformity with the heterogeneous model, is studied on the basis of the sensibility matrix. The parametric sensibility is of interest in these systems. The solid reactant concentration, the gaseous reactant concentration in the mass of the gaseous phase and the effective diffusion coefficient of the gaseous reactant in the solid layer were selected as process parameters.

В работе изучалась чувствительность некаталитических химических процессов твёрдое тело-флюид, протекающих по гетерогенной модели, на основе матриц чувствительности. В этих системах интересует параметровая чувствительность. В качестве параметров были выбраны концентрация твёрдого реактанта, концентрация газообразного реактанта внутри газообразной фазы и эффективный коэффициент диффузии газообразного реактанта в твёрдый пористый слой.

Proiectarea și exploatarea optimă a proceselor din industria chimică necesită o cunoaștere aprofundată a influențelor tuturor factorilor care intervin în desfășurarea acestora asupra mărimilor caracteristice.

Studiul sensibilității sistemelor, pus la punct în automatică, cu aplicații la analiza și sinteza automată, poate fi preluat și extins și în domeniul ingineriei chimice. Astfel, utilizarea modelelor matematice în proiectarea, exploatarea și optimizarea sistemelor industriale trebuie precedată de o analiză de sensibilitate [1, 2].

În această lucrare se prezintă și se aplică algoritmii de calcul al sensibilității la calculul matricelor de sensibilitate pentru evoluția reacțiilor eterogene necatalitice solid — fluid, conform modelului eterogen. Matricele funcționale permit să se urmărească influența unor mici modificări ale parametrilor procesului asupra desfășurării reacției.

1. Sensibilitatea sistemelor

În calculul sensibilității unui sistem se pleacă de la modelul matematic al acestuia, exprimat prin ecuații vectoriale de stare, de forma:

$$\dot{\bar{x}}(t) = \bar{f}(\bar{x}(t), \bar{u}(t), \bar{p}, t) \qquad (1)$$

în care:

$\bar{x}(t)$ este vectorul de stare, cu „n" elemente:
$\bar{u}(t)$ — vectorul de comandă, cu „l" elemente;
$\bar{p}$ — vectorul parametrilor, cu „m" elemente;
t — timp;
$\bar{f}$ — vector-funcție, cu „n" elemente-funcții continue.

Dacă variațiile vectorului de comandă $\bar{u}(t)$ nu depind de timp, elementele acestui vector se tratează ca parametri și se introduc în vectorul parametrilor $\bar{p}$. Ecuația de stare devine:

$$\dot{\bar{x}}(t) = \bar{f}(\bar{x}(t), \bar{p}, t) \qquad (2)$$

cu condiția inițială:

$$\bar{x}(t_0) = \bar{x}_0 \qquad (3)$$

Elementele vectorului de stare $\bar{x}(t)$ sînt definite, întotdeauna, ca funcții de timp [3, 4]. Modelele folosite în automatică sînt, de obicei, modele cu parametrii concentrați și interesează variațiile acestora în timp. Este, însă, posibil, dacă un sistem are o singură variabilă independentă, să i se atribuie acesteia, fie semnificația fizică de timp, fie cea de coordonată spațială. Teoria sensibilității poate fi astfel transpusă la orice sistem cu o singură variabilă independentă, respectiv, la sisteme în regim staționar cu parametrii distribuiți monodimensional, sau

Dr. chim. VIORICA NICU și prof. dr. doc. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic-Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

la sisteme în regim nestaționar, cu parametrii concentrați.

În continuare se aplică teoria sensibilității la un proces de reacție eterogen necatalitic solid — fluid, care evoluează conform modelului eterogen.

Sensibilitatea unui sistem se poate studia în raport cu schimbarea atît a stării inițiale, cît și a parametrilor. Acest din urmă caz interesează în evoluția reacțiilor necatalitice solid — fluid.

Sensibilitatea parametrică. Sensibilitatea unui sistem, descris de modelul (2), la modificări ale parametrilor este studiată pe baza matricei de sensibilitate parametrică $\bar{\bar{\sigma}}(t)$, ale cărei elemente sînt definite astfel:

$$\sigma_{i,j}(t) = \frac{\delta x_i}{\delta p_j}, \qquad \begin{matrix} i = 1, 2, \ldots n \\ j = 1, 2, \ldots m \end{matrix} \tag{4}$$

Matricea de sensibilitate parametrică $\sigma(t)$ este determinată ca soluție a ecuației diferențiale matriceale de sensibilitate [2], de forma:

$$\dot{\bar{\bar{\sigma}}}(t) = \bar{\bar{F}}_x(\bar{x}(t), \bar{p}, t) \cdot \bar{\bar{\sigma}}(t) + \bar{\bar{F}}_p(\bar{x}(t), \bar{p}, t) \tag{5}$$

a cărei condiție inițială este;

$$\bar{\bar{\sigma}}(t_0) = \bar{\bar{0}} \tag{6}$$

În ecuația (5), termenul $\bar{\bar{F}}_p(\bar{x}(t), \bar{p}, t)$ este matricea jacobiană a funcției vectoriale $\bar{f}(\bar{x}(t), \bar{p}, t)$, în raport cu elementele vectorului parametrilor $\bar{p}$.

La elaborarea ecuației de sensibilitate parametrică (5), elementele vectorului modificărilor parametrilor, $\partial\bar{p}$, care provoacă abaterea $\partial\bar{x}$ a stării de la valoarea nominală, au fost considerate mici și independente de t.

Abaterea stării, $\partial\bar{x}(t)$, pentru oricare t și pentru toate valorile $\partial\bar{p}$ din domeniul de variație a parametrilor, se calculează, utilizînd matricea de sensibilitate $\bar{\bar{\sigma}}(t)$, cu relația:

$$\partial\bar{x}(t) = \bar{\bar{\sigma}}(t) \cdot \partial\bar{p} \tag{7}$$

Calculul matricei de sensibilitate $\sigma(t)$ implică integrarea, succesivă, a ecuațiilor modelului matematic și a ecuației de sensibilitate.

2. Modelul eterogen de desfășurare a reacțiilor necatalitice solid — fluid

Modelul eterogen descrie evoluția proceselor necatalitice solid — fluid, în care viteza reacției chimice este mult mai mare, în comparație cu viteza difuziunii prin stratul poros [5]. Pentru o reacție de forma generală:

$$aA(g) + B(s) \longrightarrow \text{produse} \tag{8}$$

de ordinul unu, în raport cu reactantul gazos, și de ordin zero, în raport cu reactantul solid, respectiv, cu ecuația de viteză:

$$r_A = a\, k_s\, C_{B_0} C_{Arc} \tag{9}$$

ecuația diferențială de bilanț de masă, rezolvată cu condițiile—limită corespunzătoare modelului și cu ipotezele simplificatoare introduse [6], duce la profilul concentrației reactantului fluid în zona de cenușă, de forma:

$$\frac{C_{Ac}}{C_{A_0}} = \frac{1 - l_c + \dfrac{D_{Ac}}{a\, k_s\, C_{B_0}}}{L - l_c + \dfrac{D_{Ac}}{a k_s C_{B_0}} + \dfrac{D_{Ac}}{k_{tA}}} \tag{10}$$

Înlocuind această relație în următoarea condiție îndeplinită la suprafața de reacție:

$$-D_{Ac}\left(\frac{\partial C_{Ac}}{\partial l}\right)_{l_c} = a C_{B_0} \frac{\mathrm{d}l_c}{\mathrm{d}t} \tag{11}$$

și ținînd cont că, pentru modelul eterogen, conversia este:

$$X = 1 - \frac{l_c}{L} \tag{12}$$

se obține modelul matematic al procesului, de forma:

$$\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}x} = \frac{a C_{B_0} L^2}{D_{Ac}\, C_{A_0}} X + \frac{a C_{B_0} L}{C_{A_0} k_{tA}} + \frac{L}{k_s C_{A_0}} \tag{13}$$

cu condiția-limită:

$$X = 0 \quad \text{la} \quad t = 0 \tag{14}$$

Pentru cazul cînd rezistența la difuziune în stratul-limită exterior este neglijabilă ($k_{tA} \to \infty$) și viteza de reacție este foarte mare ($k_s \to \infty$), integrarea ecuației (13) cu condiția (14) duce la relația:

$$X = \frac{1}{L}\sqrt{\frac{2 D_{Ac} C_{Ao}}{a C_{B_0}}}\, t \tag{15}$$

Această relație a stat la baza verificării experimentale a modelului eterogen [7—9], folosind reacția:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) + 4NH_3(g) \longrightarrow Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O(s) + 4H_2O \tag{16}$$

Un exemplu de verificare a modelului eterogen este prezentat în figura 1, pentru valori ale parametrilor date în tabelul 1.

Tabelul 1

Parametrul	Unitatea de măsură	Valoarea
a	adimensional	4
C_{Ao}	mol/m³	18,68
C_{Bo}	mol/m³	230,8
D_{Ac}	m²/s	$9{,}46 \cdot 10^{-6}$
L	m	0,015

În modelul eterogen, studiul sensibilității se simplifică, deoarece sistemul conține o singură variabilă de stare X, deci:

$$\bar{x}(t) = [X] \tag{17}$$

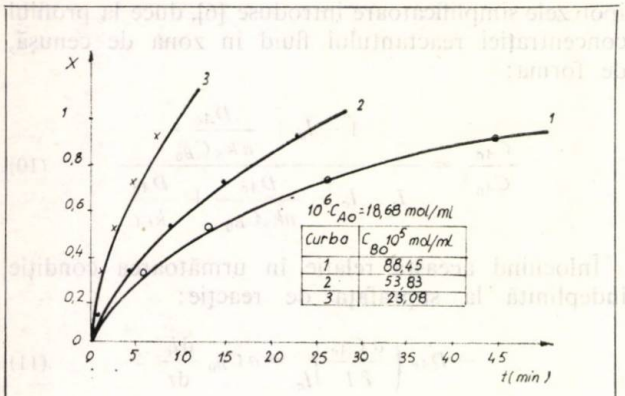


Fig. 1. Verificarea modelului eterogen

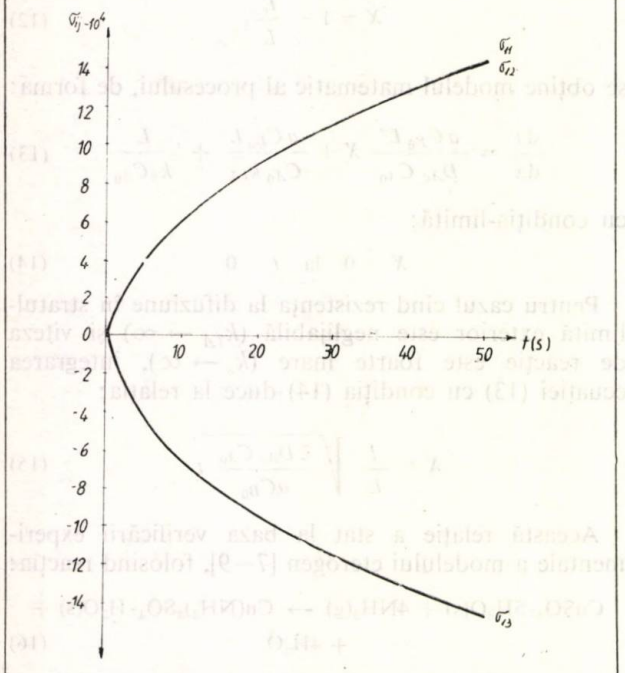


Fig. 2. Funcţiile de sensibilitate parametrică a conversiei reactorului solid, pe durata procesului

Ca parametri, au fost luaţi coeficientul efectiv de difuziune a reactantului fluid în stratul poros de cenuşă, D_{Ac}, concentraţia reactantului gazos în masa fazei gazoase, C_{A_0}, şi concentraţia reactantului solid, C_{B_0}. Modelarea s-a făcut în ipoteza că aceşti parametri sînt constanţi în timp, dar ei pot prezenta unele abateri. Prin urmare, vectorul parametrilor este:

$$\overline{p} = \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{Ac} \\ C_{Ao} \\ C_{Bo} \end{bmatrix} \qquad (18)$$

O astfel de alegere a vectorului parametrilor este utilă în studiul proiectării şi al exploatării reactoarelor în care se desfăşoară procesele necatalitice eterogene solid-fluid.

3. Sensibilitatea parametrică a modelului eterogen

Pentru modelul eterogen simplificat (15), elementele vectorului de sensibilitate $\sigma(t)$ se obţin direct, conform relaţiei (4), încît:

$$\sigma_{11}(t) = \frac{1}{L}\sqrt{\frac{C_{A_0}\, t}{2\, a C_{B_0} D_{Ac}}}$$

$$\sigma_{12}(t) = \frac{1}{L}\sqrt{\frac{D_{Ac}\, t}{2\, a C_{B_0} C_{A_0}}} \qquad (19)$$

$$\sigma_{13}(t) = -\frac{1}{L}\sqrt{\frac{D_{Ac}\, C_{A_0}\, t}{2\, a\, C_{B_0}^3}}$$

Pentru a se putea compara influenţele diverşilor parametri, p_j, asupra mărimii de stare, conversia reactantului solid X, s-au calculat, în fiecare moment t, valorile unor funcţii de sensibilitate σ_{ij}^*:

$$\sigma_{ij}^* = \sigma_{ij}\, p_j'_n \cdot 10^{-2} \qquad (20)$$

$$i = 1; \quad j = 1, 2, 3$$

unde p_{jn} este valoarea nominală a parametrului p_j (tabelul 1).

Funcţiile de sensibilitate σ_{ij}^* exprimă, astfel, abaterea variabilei de stare X, cauzată de modificarea parametrului p_j, cu 1% din valoarea sa nominală. Expresiile lor, pentru modelul eterogen, sînt:

$$\sigma_{11}^* = \sigma_{12}^* = -\sigma_{13}^* = 10^{-2}\sqrt{\frac{C_{A_0}\, D_{A_0}\, t}{2\, a C_{B_0} L^2}} \qquad (21)$$

Graficele funcţiilor de sensibilitate la valorile parametrilor din tabelul 1 sînt date în figura 2.

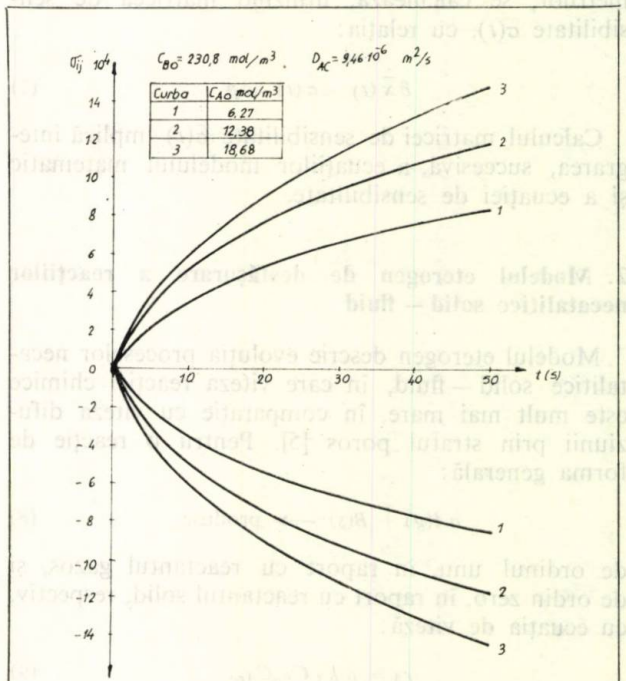


Fig. 3. Influenţa concentraţiei reactantului gazos asupra sensibilităţii parametrice a conversiei reactantului solid

Sensibilitatea conversiei reactantului solid creşte în timp şi este cu atît mai mare, cu cît concentraţia reactantului gazos în masa fazei gazoase este mai mare (fig. 3), concentraţia reactantului solid este mai mică (fig. 4), şi coeficientul efectiv de difuziune a componentului gazos în stratul poros este mai mic (fig. 5).

Aceasta explică abaterile crescînde ale datelor experimentale faţă de cele teoretice, la conversii apropiate de conversia totală, în cursul desfăşurării procesului [8, 9].

Notînd cu ∂_p^* vectorul modificărilor procentuale ale parametrilor, cu elementele:

$$\partial p_j^* = \frac{\partial p_j}{p_{jn}} 100 \qquad j = 1, 2, 3 \tag{22}$$

relaţia de calcul pentru $\partial \bar{x}(t)$ devine:

$$\partial \bar{x}(t) = \bar{\bar{\sigma}}^*(t) \cdot \partial \bar{p}^* \tag{23}$$

4. Exemple de utilizare a matricelor funcţiilor de sensibilitate

Matricele de sensibilitate permit şi studierea influenţei modificării simultane a mai multor parametri ai procesului. În evoluţia unei reacţii eterogene solid-fluid, concentraţia componentului gazos în masa fazei gazoase poate să scadă, cel mai adesea, în timpul procesului, iar concentraţia componentului solid poate să nu se menţină uniformă în interiorul stratului poros solid. De asemenea, coeficientul efectiv de difuziune a componentului gazos în stratul solid poros variază de-a lungul stratului [7].

Dacă interesează, de pildă, influenţa conjugată a modificării celor trei parametri, D_{Ac}, C_{A0}, C_{B0} cu 10, 3 şi, respectiv, 2% din valorile nominale corespunzătoare (tabelul 1), asupra conversiei reactantului solid, la un moment dat, de exemplu, după 2 min de la începutul procesului, se obţin:

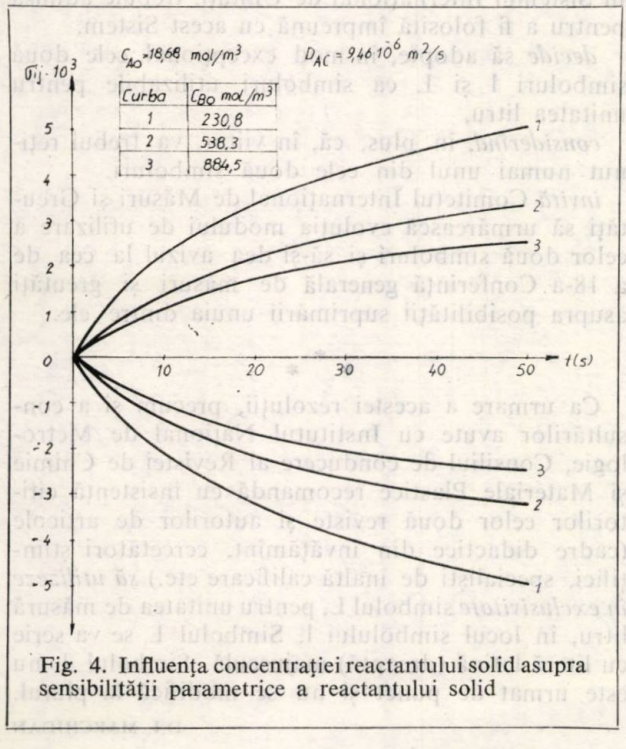


Fig. 4. Influenţa concentraţiei reactantului solid asupra sensibilităţii parametrice a reactantului solid

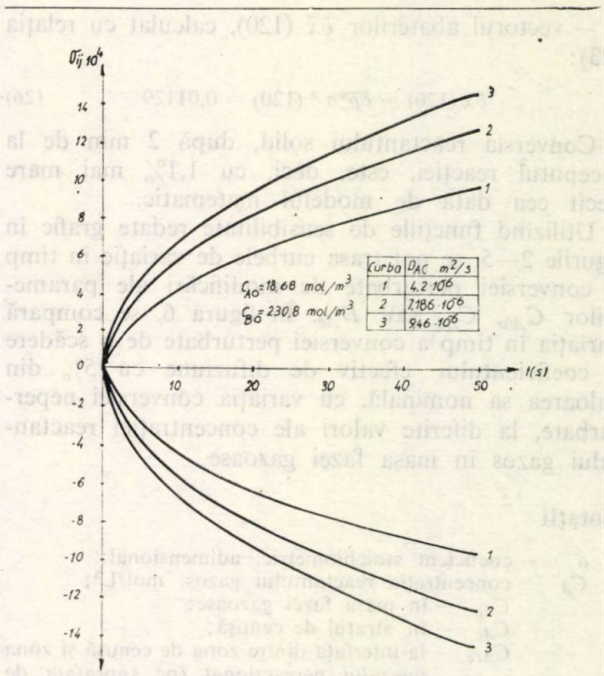


Fig. 5. Influenţa coeficientului efectiv de difuziune asupra sensibilităţii parametrice a conversiei reactantului solid

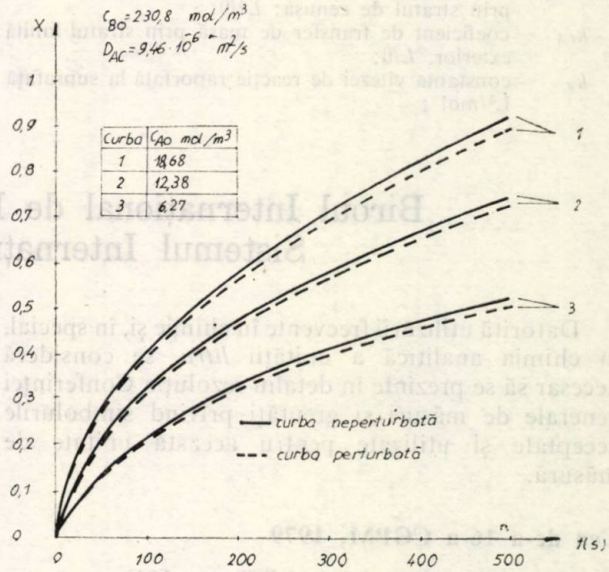


Fig. 6. Influenţa scăderii coeficientului efectiv de difuziune, cu 5% din valoarea sa nominală, asupra evoluţiei reacţiei solid — gaz

— vectorul modificărilor procentuale ale parametrilor $\partial \bar{p}^*$:

$$\partial \bar{p}^* = \begin{bmatrix} 10 \\ -3 \\ 2 \end{bmatrix} \tag{24}$$

— vectorul de sensibilitate ∂^* (120), ale cărui elemente au valorile citite pe graficul din figura 2:

$$\bar{\bar{\sigma}}^*(120) = \begin{bmatrix} 0{,}002258 \\ 0{,}002258 \\ 0{,}002258 \end{bmatrix} \tag{25}$$

— vectorul abaterilor $\partial\overline{x}$ (120), calculat cu relația (23):

$$\partial\overline{x}\,(120) = \partial\overline{p}^{*}\overline{\sigma}^{*}\,(120) = 0{,}01129 \qquad (26)$$

Conversia reactantului solid, după 2 min de la începutul reacției, este, deci, cu 1,1% mai mare decît cea dată de modelul matematic.

Utilizînd funcțiile de sensibilitate redate grafic în figurile 2—5, se pot trasa curbele de variație în timp a conversiei perturbate de modificări ale parametrilor C_{A0}, C_{B0} sau D_{Ac}. În figura 6, se compară variația în timp a conversiei perturbate de o scădere a coeficientului efectiv de difuziune cu 5% din valoarea sa nominală, cu variația conversiei neperturbate, la diferite valori ale concentrației reactantului gazos în masa fazei gazoase.

Notații

a — coeficient stoichiometric, adimensional;
C_A — concentrația reactantului gazos, mol/L³;
C_{A0} — în masa fazei gazoase;
C_{Ac} — în stratul de cenușă;
C_{Arc} — la interfața dintre zona de cenușă și zona miezului nereacționat (pe suprafața de reacție);
C_B — concentrația reactantului solid, mol/L^3;
C_{B0} — inițială;
D_{Ac} — coeficientul efectiv de difuziune a reactantului A prin stratul de cenușă; L^2/θ;
k_{tA} — coeficient de transfer de masă prin stratul limită exterior, L/θ;
k_s — constanta vitezei de reacție raportată la suprafață L⁴/mol ;
l — distanța în direcția difuziunii, L;
l_c — grosimea miezului nereacționat, L;
L — grosimea stratului de reactant solid, L;
p_j — parametrii modelului;
$j = 1$ pentru D_{Ac} ;
$j = 2$ pentru C_{A0};
$j = 3$ pentru C_{B0};
p_{jn} — valoarea nominală a parametrului;
t — timp, θ;
X — conversia reactantului solid, adimensional;
$\partial\overline{c}$ — abaterea vectorului de stare;
$\partial\overline{p}_j$ — vectorul modificărilor parametrilor, în valoare absolută;
$\partial\overline{p}_j^{*}$ — vectorul modificărilor procentuale ale parametrilor, în raport cu valorile nominale;
$\overline{\sigma}_{ij}$ — matricea de sensibilitate parametrică pentru modificările parametrilor, în valoare absolută;
i — variabile de stare;
$i = 1$, pentru conversia X;
$\overline{\sigma}_{ij}^{*}$ — matricea de sensibilitate parametrică, pentru modificările parametrilor, în procente din valorile nominale.

Bibliografie

1. CURIEVICI, I. ș.a., Bul. Inst. Polit. Iași, lucrare nepublicată.
2. UNGUREANU, S., CURIEVICI, I. și PETRILĂ C., Rev. Chim., 33, nr. 3, 1982, p. 255.
3. PENESCU, C., IONESCU, V. și ROSINGER, E., „Procese optimale", Ed. Academiei R.S.R., București, 1970.
4. KINK, D. E., Optimal Control Theory, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1970.
5. TUDOSE, R. și NICU, V., Rev. Chim., 27, nr. 5, 1976, p. 411.
6. TUDOSE, R. ș.a., Cellulose Chem. Tech., 6, 1972, p. 333.
7. TUDOSE, R. și NICU, V., Bul. I. P. G. Ploiești, 9, (XXIX), 1979, p. 63.
8. TUDOSE, R. și NICU, V., Rev. Chim. 30, nr. 5, 1979, p. 460.
9. TUDOSE, R. și NICU, V., Rev. Chim. 34, nr. 9, 1983, p. 820.

Intrat în redacție: 24.VI.1983

Biroul Internațional de Măsuri și Greutăți (BIPM) Sistemul Internațional de Unități (SI)

Datorită utilizării frecvente în chimie și, în special, în chimia analitică a unității *litru*, se consideră necesar să se prezinte în detaliu rezoluția Conferinței generale de măsuri și greutăți privind simbolurile acceptate și utilizate pentru această unitate de măsură.

Cea de-a 16-a CGPM, 1979

— *Simboluri pentru litru* (C.R., p. 101)

REZOLUȚIA 6

Cea de-a 16-a Conferință generală de măsuri și greutăți,

recunoscînd principiile generale adoptate pentru scrierea simbolurilor unităților prin Rezoluția 7 a celei de-a 9-a Conferințe generale de măsuri și greutăți (1948),

avînd în vedere că simbolul l pentru unitatea litru a fost adoptat de Comitetul Internațional de Măsuri și Greutăți în 1879 și confirmat în aceeași Rezoluție din 1948,

avînd în vedere că, pentru a evita riscul unei confuzii între litera l și cifra 1, mai multe țări au adoptat simbolul L, în loc de l, pentru unitatea litru,

considerînd că denumirea litru, deși nu este inclusă în Sistemul Internațional de Unități, trebuie admisă pentru a fi folosită împreună cu acest Sistem,

decide să adopte, în mod excepțional, cele două simboluri l și L ca simboluri utilizabile pentru unitatea litru,

considerînd, în plus, că, în viitor, va trebui reținut numai unul din cele două simboluri.

invită Comitetul Internațional de Măsuri și Greutăți să urmărească evoluția modului de utilizare a celor două simboluri și să-și dea avizul la cea de a 18-a Conferință generală de măsuri și greutăți asupra posibilității suprimării unuia dintre ele.

* * *

Ca urmare a acestei rezoluții, precum și a consultărilor avute cu Institutul Național de Metrologie, Consiliul de conducere al Revistei de Chimie și Materiale Plastice recomandă cu insistență cititorilor celor două reviste și autorilor de articole (cadre didactice din învățămînt, cercetători științifici, specialiști de înaltă calificare etc.) *să utilizeze în exclusivitate* simbolul L, pentru unitatea de măsură litru, în locul simbolului l. Simbolul L se va scrie cu literă latină (dreaptă) majusculă. Simbolul L nu este urmat de punct și nu se modifică la plural.

D.I. MARCHIDAN

— vectorul abaterilor $\partial\overline{x}$ (120), calculat cu relația (23):

$$\partial\overline{x}\,(120) = \partial\overline{p}^{*}\overline{\sigma}^{*}\,(120) = 0{,}01129 \qquad (26)$$

Conversia reactantului solid, după 2 min de la începutul reacției, este, deci, cu 1,1% mai mare decît cea dată de modelul matematic.

Utilizînd funcțiile de sensibilitate redate grafic în figurile 2—5, se pot trasa curbele de variație în timp a conversiei perturbate de modificări ale parametrilor C_{A0}, C_{B0} sau D_{Ac}. În figura 6, se compară variația în timp a conversiei perturbate de o scădere a coeficientului efectiv de difuziune cu 5% din valoarea sa nominală, cu variația conversiei neperturbate, la diferite valori ale concentrației reactantului gazos în masa fazei gazoase.

Notații

a — coeficient stoichiometric, adimensional;
C_A — concentrația reactantului gazos, mol/L³;
C_{A0} — în masa fazei gazoase;
C_{Ac} — în stratul de cenușă;
C_{Arc} — la interfața dintre zona de cenușă și zona miezului nereacționat (pe suprafața de reacție);
C_B — concentrația reactantului solid, mol/L^3;
C_{B0} — inițială;
D_{Ac} — coeficientul efectiv de difuziune a reactantului A prin stratul de cenușă; L^2/θ;
k_{tA} — coeficient de transfer de masă prin stratul limită exterior, L/θ;
k_s — constanta vitezei de reacție raportată la suprafață L⁴/mol ;
l — distanța în direcția difuziunii, L;
l_c — grosimea miezului nereacționat, L;
L — grosimea stratului de reactant solid, L;
p_j — parametrii modelului;
$j = 1$ pentru D_{Ac} ;
$j = 2$ pentru C_{A0};
$j = 3$ pentru C_{B0};
p_{jn} — valoarea nominală a parametrului;
t — timp, θ;
X — conversia reactantului solid, adimensional;
$\partial\overline{c}$ — abaterea vectorului de stare;
$\partial\overline{p}_j$ — vectorul modificărilor parametrilor, în valoare absolută;
$\partial\overline{p}_j^{*}$ — vectorul modificărilor procentuale ale parametrilor, în raport cu valorile nominale;
$\overline{\sigma}_{ij}$ — matricea de sensibilitate parametrică pentru modificările parametrilor, în valoare absolută;
i — variabile de stare;
$i = 1$, pentru conversia X;
$\overline{\sigma}_{ij}^{*}$ — matricea de sensibilitate parametrică, pentru modificările parametrilor, în procente din valorile nominale.

Bibliografie

1. CURIEVICI, I. ș.a., Bul. Inst. Polit. Iași, lucrare nepublicată.
2. UNGUREANU, S., CURIEVICI, I. și PETRILĂ C., Rev. Chim., 33, nr. 3, 1982, p. 255.
3. PENESCU, C., IONESCU, V. și ROSINGER, E., „Procese optimale", Ed. Academiei R.S.R., București, 1970.
4. KINK, D. E., Optimal Control Theory, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1970.
5. TUDOSE, R. și NICU, V., Rev. Chim., 27, nr. 5, 1976, p. 411.
6. TUDOSE, R. ș.a., Cellulose Chem. Tech., 6, 1972, p. 333.
7. TUDOSE, R. și NICU, V., Bul. I. P. G. Ploiești, 9, (XXIX), 1979, p. 63.
8. TUDOSE, R. și NICU, V., Rev. Chim. 30, nr. 5, 1979, p. 460.
9. TUDOSE, R. și NICU, V., Rev. Chim. 34, nr. 9, 1983, p. 820.

Intrat în redacție: 24.VI.1983

Biroul Internațional de Măsuri și Greutăți (BIPM) Sistemul Internațional de Unități (SI)

Datorită utilizării frecvente în chimie și, în special, în chimia analitică a unității *litru*, se consideră necesar să se prezinte în detaliu rezoluția Conferinței generale de măsuri și greutăți privind simbolurile acceptate și utilizate pentru această unitate de măsură.

Cea de-a 16-a CGPM, 1979

— *Simboluri pentru litru* (C.R., p. 101)

REZOLUȚIA 6

Cea de-a 16-a Conferință generală de măsuri și greutăți,

recunoscînd principiile generale adoptate pentru scrierea simbolurilor unităților prin Rezoluția 7 a celei de-a 9-a Conferințe generale de măsuri și greutăți (1948),

avînd în vedere că simbolul l pentru unitatea litru a fost adoptat de Comitetul Internațional de Măsuri și Greutăți în 1879 și confirmat în aceeași Rezoluție din 1948,

avînd în vedere că, pentru a evita riscul unei confuzii între litera l și cifra 1, mai multe țări au adoptat simbolul L, în loc de l, pentru unitatea litru,

considerînd că denumirea litru, deși nu este inclusă în Sistemul Internațional de Unități, trebuie admisă pentru a fi folosită împreună cu acest Sistem,

decide să adopte, în mod excepțional, cele două simboluri l și L ca simboluri utilizabile pentru unitatea litru,

considerînd, în plus, că, în viitor, va trebui reținut numai unul din cele două simboluri.

invită Comitetul Internațional de Măsuri și Greutăți să urmărească evoluția modului de utilizare a celor două simboluri și să-și dea avizul la cea de a 18-a Conferință generală de măsuri și greutăți asupra posibilității suprimării unuia dintre ele.

* * *

Ca urmare a acestei rezoluții, precum și a consultărilor avute cu Institutul Național de Metrologie, Consiliul de conducere al Revistei de Chimie și Materiale Plastice recomandă cu insistență cititorilor celor două reviste și autorilor de articole (cadre didactice din învățămînt, cercetători științifici, specialiști de înaltă calificare etc.) *să utilizeze în exclusivitate* simbolul L, pentru unitatea de măsură litru, în locul simbolului l. Simbolul L se va scrie cu literă latină (dreaptă) majusculă. Simbolul L nu este urmat de punct și nu se modifică la plural.

D.I. MARCHIDAN

ADRIAN VELNICERIU
IONEL GRIGORIU
GHEORGHE DEIXNER
ION ENCULESCU
AMELIA ŞTEFĂNESCU

Tehnologii neconvenţionale în industria chimică. III.

Produse neconvenţionale

În etapa actuală, caracterul de tehnică nouă şi progres se manifestă deosebit de activ, în cadrul obţinerii de produse prin procese care se prezintă pregnant neconvenţional. Astfel de produse neconvenţionale pot fi obţinute prin procese convenţionale, dar, mai ales, prin procese neconvenţionale. Exemplul hidrogenului, citat în partea I, este semnificativ.

Un exemplu caracteristic, în domeniul elastomerilor, îl constituie polialchilencarbonaţii, care se obţin prin copolimerizarea dioxidului de carbon cu etilenoxid, propilenoxid şi alţi epoxizi, în prezenţă de catalizatori, pe bază de dietilzinc, la temperaturi şi presiuni moderate [62]. Astfel de produse, în curs de comercializare, sînt biodegradabile şi au un cost mai redus, avînd în vedere că 50% din greutate constă din dioxid de carbon.

Domeniul fibrelor oferă, de asemenea, numeroase exemple, dintre care se citează lanţul de tehnologii care începe cu condensarea acrilonitrilului cu izobutilenă, cu formare de nitril C_7, care, prin condensare în continuare cu acrilonitril, trece în dinitril C_{10}, din care, prin hidrogenare, se obţine metil-1,9-nonandiamină, cu randament de 88—92%, însoţită de 2,4-dimetil-1,8-octandian. Poliamida respectivă, cu acid tereftalic, posedă proprietăţi mai avantajoase decît alte poliamide, cum ar fi temperatura de cristalizare de 230—260°C; punctul de tranziţie al stării amorfe spre starea cristalină este superior temperaturii de fierbere a apei, copolimerul respectiv fiind mai apt pentru fibre de lenjerie şi stofe [63].

Dacă se consideră metil-*terţ*-butileterul (MTBE) ca produs convenţional, atunci *terţ*-amilmetileterul (TAME), obţinut din izoamilenă şi metanol, ca înlocuitor de MTBE în benzine, este un produs neconvenţional [64].

Tot ca produse neconvenţionale se pot considera noile sisteme anticorosive peliculogene, pe bază de pigmenţi cu zinc, al căror strat de protecţie are o structură lamelară, de foiţe suprapuse; printr-un astfel de strat agentul corosiv pătrunde mai greu la suprafaţa metalică, în comparaţie cu stratul peliculogen convenţional, care are o structură granulară [65].

Continuare din Rev. Chim. 35, nr. 4, 1984

Dr. ing. ADRIAN VELNICERIU şi ing. AMELIA ŞTEFĂNESCU, Centrul de Cercetări pentru Calitate, Standarde, Analize Economice şi Marketing, — Bucureşti.
Dr. ing. IONEL GRIGORIU, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.
Ing. ION ENCULESCU, Centrala Industrială de Produse Anorganice — Rîmnicu-Vîlcea.

De asemenea, acetatul de izopropil, solvent pentru lacuri de imprimare, permite să se lucreze cu o viteză mai mare şi să se obţină culori mai pure. Datorită solubilităţii mult mai mici în apă, şi invers, în comparaţie cu alţi esteri, acetatul de izopropil este un solvent mai potrivit pentru lacuri pe bază de derivaţi ai celulozei şi răşini poliuretanice, datorită evitării efectului de turbulenţă, la uscare, în prezenţă de vapori de apă [66].

O nouă răşină termoplastică, poli-2-hidroxibutiratul (PHB) se află în curs de dezvoltare tehnologică la firma ICI, avînd proprietăţi ce o fac aptă pentru suturi în medicină, nefiind toxică şi fiind bine suportată de ţesuturi; această răşină este produsă prin metabolismul bacteriei *Alcaligenes Eutrophus* [67].

În terapia medicală modernă, îşi face loc o serie de metode neconvenţionale, în care sînt implicaţi compuşi ce pot fi consideraţi, din acest punct de vedere, ca neconvenţionali. Se citează, astfel, interferonul, cunoscut prin acţiunea sa antivirală şi anticanceroasă. Recent, a început fabricarea de beta-interferon, la o capacitate de 20 mil. U/lună, de către firma japoneză Meiji Seika Kaisha [68].

Cefalosporinele, antibiotice din generaţia a III-a, şi, mai ales, prostaglandinele pot fi considerate, de asemenea, produse neconvenţionale. Prostaglandinele fac parte din clasa eicosaneidelor, care conţin un ciclu pentanic şi două catene laterale, cu 1—3 duble legături şi pe care mai sînt grefate grupări hidroxilice şi / sau cetonice. Sinteza unor prostaglandine a permis studiul lor biochimic şi farmacologic, din care a rezultat că acidul arachidonic joacă un rol important în biosinteza acestora. Intervin în biosinteza respectivă ciclooxigenaze şi izomeraze, care duc la formarea prostaglandinelor, tromboxanei şi prostaciclinei. Studiile respective au permis elucidarea rolului antiinflamator al aspirinei, prin inhibarea formării prostaglandinelor, implicate în agregarea plachetară, care stă la baza coagulării sangvine. Importanţa prostaglandinelor şi perspectivele lor terapeutice rezultă din pătrunderea acestora în aproape toate disciplinele medicale, astfel încît Premiul Nobel pentru medicină şi fiziologie a fost acordat pentru lucrări privind această clasă de compuşi [69].

Un alt grup de compuşi îl constituie endorfinele, descoperite în 1975, care prezintă un efect analgezic şi euforic, avînd un rol şi în stările de stres. Endorfinele sînt constituite din lanţuri polipeptidice şi se găsesc în diferite părţi ale organismului uman

și animal. Din acest grup de substanțe fac parte encefalinele, pentapeptidele din măduva osoasă, cu durată scurtă de viață, datorită degradării de către enzima encefalinaza; blocînd această enzimă printr-un inhibitor, cum ar fi thiorphan, se îndepărtează durerea pe o durată mare de timp. Sinteze de encefaline sînt redate în literatură [70]. Alte endorfine se găsesc în hipofiză, glande medulosuprarenale, precum și în creier, în care s-a identificat și dynorfina [71, 72].

Un grup de produse obținute prin tehnologii ce pot fi considerate neconvenționale îl reprezintă pesticidele biologice microbiene, pe bază de bacterii, ciuperci, viruși și protozoare, cît și agenți biochimici, ca feromoni, sexatractanți și regulatori hormonali de creștere [73]; astfel de produse prezintă avantaje din punct de vedere toxicologic, fapt pentru care, în S.U.A., condițiile de înregistrare a acestora în vederea utilizării sînt mai reduse, în comparație cu pesticidele chimice de sinteză. În S.U.A., în anul 1981, era deja înregistrat un număr de 15 preparate (Elcar, Teknar, Mycar etc.). Cu titlu de curiozitate, în domeniul rodenticidelor se citează 1-alfa-hidroxivitamina D, derivat natural al vitaminei D, care acționează producînd migrarea calciului din sistemul osos în organele vitale ale organismului, pe care le pietrifică, procedeu neconvențional, ce utilizează un produs, de asemenea, neconvențional, pentru combaterea animalelor dăunătoare [74]. La stadiul actual al cunoștințelor, nu este posibilă caracterizarea unei eventuale metode de obținere a acestui compus ca fiind sau nu neconvențional.

Tehnologii neconvenționale pentru materiale greu prelucrabile pe căi convenționale

Tehnologiile neconvenționale pentru materialele greu prelucrabile pe căi convenționale sînt caracteristice siderurgiei metalelor și aliajelor greu fuzibile [2, 3]. În industria chimică, se dispune de exemple suficiente de astfel de tehnologii.

Astfel, este posibilă obținerea izobutilenei de puritate ridicată prin cracarea MTBE [75].

În această categorie de tehnologii, se poate cita și reticularea produselor peliculogene, cu flux de electroni [76], prin care stratul peliculogen se usucă într-un timp scurt, avînd o rezistență mare la lovire și zgîriere; un astfel de procedeu este aplicabil și lacurilor care nu conțin solvent, deci pentru care nu se ridică probleme de emisii nocive și nu necesită spații calde de evaporare sau spații de răcire.

În același consens, se situează noile metode tehnologice pentru distrugerea policlorbifenililor, în reactoare cu plasmă, cu un consum de 1,2 kWh/kg, și care asigură o eficiență de degradare de peste 99%, cu costuri scăzute, față de această performanță [77]. Asemenea tehnologii prezintă perspective și pentru degradarea de policlordibenzodioxine, policlordibenzofurani și alte produse greu degradabile.

Resurse neconvenționale prelucrate prin tehnologii convenționale

Resursele neconvenționale prelucrate prin tehnologii convenționale reprezintă, în majoritatea cazurilor, valorificări superioare ale acestora. Astfel, trebuie menționată gazeificarea cocsului petrolier la gaze de sinteză, în loc de arderea directă a acestuia [78].

Metode neconvenționale de control și testare

Metodele neconvenționale utilizează legile noi apărute în știință, care, prin intermediul aparaturii folosite, determină, de fapt, valoarea de întrebuințare a produselor și materialelor, la un nivel superior. Sînt numeroase metodele cu ajutorul cărora se studiază compoziția și proprietățile produselor și materialelor compozite.

În industria chimică, s-au impus nenumărate metode și aparate, a căror prezentare se face frecvent în periodicele de specialitate, [79]. De asemenea, trebuie menționate și metodele noi folosite în detecția substanțelor nocive, dintre care se citează noile detectoare de gaze cu dioxid de carbon și laser în infraroșu, pentru amoniac, 1,2-dicloretan, etilenă, metilcloroform, percloretilenă, tricloretilenă, clorură de vinil, sau cu oxid de carbon, pentru propilenă, propilenoxid, clorură de vinil și oxizi de azot, sau cu $^{14}C^{16}O_2$, pentru etilenoxid și fosgen [80].

Identificarea tehnologiilor neconvenționale

Deși tehnologiile neconvenționale sînt nemijlocit legate de diferite stadii de dezvoltare tehnologică, identificarea lor întîmpină dificultăți.

Datorită importanței lor economice, tehnologiile neconvenționale sînt prezentate în literatură într-o asemenea formă, încît este relativ dificilă identificarea lor. Astfel de forme se prezintă începînd de la simple comunicări informative, la scheme tehnologice reduse și cu un chimism al reacțiilor respective mai mult sau mai puțin aprofundat. În astfel de prezentări se indică unii parametri și unele avantaje, menite să trezească interesul cititorilor.

Adeseori, asemenea comunicări informative se prezintă ca noutăți științifice care sugerează perspective de aplicare, fără a se cunoaște, însă, dacă ele sînt continuate în dezvoltarea tehnologică. Asemenea cazuri sînt evident numeroase; astfel, se prezintă transformarea microbiană a naftalinei, în principal la 1-naftol, ansamblul fenomenelor respective fiind studiat cu tehnici de analiză avansate [81], ceea ce permite a se conchide că asemenea cercetări pot face obiectul unor programe mai ample de dezvoltare. Un exemplu similar îl reprezintă anelidele, nouă clasă de molecule amfifilice, avînd o structură hidrofil—hidrofobă, organizată în complexe micelare, cilindrice și lamelare și pentru care se întrevăd mari perspective în procese catalitice, efect fotovoltaic și laser [82].

Alte lucrări se prezintă într-o asemenea formă, încît sugerează existența unei dezvoltări tehnologice, dar, de fapt, apar ca cercetări cu caracter fundamental orientat; un exemplu în acest sens îl constituie studiile cu catalizatori de tip ferocen — carbon — potasiu, care, prin activitatea lor la sinteza amoniacului, depășesc, prin reducerea temperaturii și presiunii, nivelul catalizatorilor cunoscuți [83].

Un alt caz îl reprezintă hidrogenarea dioxidului de carbon la metan, cu catalizatori, în special de Ru și alte metale, pe suport de alumină [84]. În astfel de cazuri, însă, punctul de vedere poate fi

deformat, datorită informării insuficiente pe un plan mai larg.

Şi mai dificilă se prezintă problema tehnologiilor neconvenţionale, respectiv a produselor şi a brevetelor. Este de presupus că un brevet al unei firme sau corporaţii reprezintă un anumit stadiu de dezvoltare tehnologică; în nenumărate cazuri, însă, astfel de brevete reprezintă rezultate depăşite, extinderi la produse înrudite şi generalizări, al căror scop este evident.

În multe cazuri, atenţia cercetătorilor este atrasă de noutatea unor brevete privind metode noi care fac accesibilă obţinerea unor produse greu obtenabile pe alte căi sau care utilizează resurse greu valorificabile. Bibliotecile de brevete abundă cu astfel de cazuri, dintre care se dau două exemple, ce pot fi considerate reprezentative. Astfel, se prezintă obţinerea de hidrocarburi prin reducerea CO_2 cu hidrogen, în prezenţă de anumiţi catalizatori de halogenuri metalice şi cu adaos de potasiu pe grafit [85]. Un alt procedeu se referă la metilarea hidrocarburilor aromatice, de exemplu toluen, cu CO_2 şi H_2, cu formare de produse metilate *m*- şi *p*-xilen, metilciclohexan şi etilbenzen, cu catalizatori Fischer-Tropsch, la 200—300°C şi presiuni moderate [86]. Asemenea procedee pot interesa valorificarea dioxidului de carbon rezultat din procesele de reformare catalitică, cît şi a celui din surse naturale.

Deşi ultimele exemple se prezintă ca tehnici posibile neconvenţionale, aplicate unor resurse, de asemenea, neconvenţionale, considerarea lor ca tehnologii este ambiguă, dacă nu se pot identifica referinţe de literatură din care să rezulte existenţa unui anumit stadiu de dezvoltare tehnologică.

Tehnologiile şi produsele neconvenţionale sînt în continuă creştere, devenind convenţionale, prin generalizarea utilizării lor. Datorită ritmului în care are loc progresul tehnico-ştiinţific, multe tehnologii şi produse devin perimate în timp, înainte de a fi aplicate. Clasificarea propusă poate contribui la identificarea şi sistematizarea tehnologiilor şi produselor neconvenţionale şi poate sta la baza realizării unor fişiere sau bănci de date.

Selectarea unor astfel de tehnologii şi produse apare ca necesar să fie efectuată pe un plan mai larg de informare.

Bibliografie

1. CEAUŞESCU, NICU şi POPESCU, I., „Tehnologii neconvenţionale", I, Definirea cadrului conceptual, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1982, p. 14, 16 etc.
2. *** Tehnologii neconvenţionale în prelucrarea metalelor, Materialele Conferinţei naţionale de tehnologii neconvenţionale în prelucrarea metalelor, Timişoara, 1971, edit. Ministerul Învăţământului, I. P. „Traian Vuia", Timişoara, M.I.C.M. şi C.N.S.T.
3. CEAUŞESCU, NICU, „Contribuţii la fizica şi aplicarea descărcărilor luminiscente", Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1982.
4. *** „Ultrasonic Testing, Non-conventional Testing. Techniques", ed. SZILARD, J., Ed. Chichester, Wiley, 1982.
5. FLORESCU, M., „Ingineria, o ştiinţă multidimensională", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982, p. 101.
6. VELNICERIU, A. şi DEIXNER, G., Energia, tehnologiile circular-active şi analiza valorii în industria chimică, A X-a Consfătuire a termoenergeticienilor din România, Braşov, 1982.
7. PĂRĂUŞANU, V., COROBEA, M. şi MUSCĂ, G., „Economia hidrocarburilor", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.
8. PĂRĂUŞANU, V., „Tehnologii chimice", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982.
9. FLORESCU, M., Future Prevision of Raw Materials for the chemical Industry, în Plenary Lectures, The 2nd National Congress of Chemistry, Bucureşti, România, 1981, p. 17.
10. KAMINSKY, W., LOHSE, H., SINN, HANSJÖRG şi VYMER, J., Chem. Ing. Tech. 55, nr. 1, 1983, p. 56.
11. KAPLAN, L. J., Chem. Eng. 22, mart. 1982, p. 64.
12. *** Gas Engineering and Management, april. 1983, p. 147.
13. HAASE, D. J., DUKE, P. M. şi CATES, J. W., Hydrocarbon Process, nr. 3, 1982, p. 103.
14. BAHRMANN, H. şi CORNILS, B., Chemiker Zg., 104, nr. 2, 1980, p. 39
15. BAHRMANN, H., LIPPS, W. şi CORNILS, B., Chemiker Zg., 106, nr. 6, 1982, p. 249.
16. SHERWIN, M. B., Hydrocarbon Process nr. 3, 1981, p. 79.
17. KING, D. L., USHIBA, K. K. şi WHYTE, T. E., Hydrocarbon Process nr. 11, 1982, p. 131.
18. KNIFTON, J. F., Hydrocarbon Process nr. 12, 1981, p. 113.
19. CORNELY, W. şi FELL, B., Chemiker Zg., 105, nr. 11, 1981, p. 317.
20. HOFMANN, P. şi MÜLLER, W. H. E., Hydrocarbon Process nr. 10, 1981, p. 311.
21. HOFMANN, I., Chemiker Zg., 105, nr. 11, 1981, p. 311.
22. *** Y. C. H., Hydrocarbon Process nr. 11, 1982, p. 109.
23. STEINBER, M. şi FALLON, P. T., Hydrocarbon Process, nr. 11, 1982, p. 92.
24. *** Chem. Mark Rep. 3.01.1983, p. 7.
25. SMART, B. E., J. Am. Chem. Soc. 104,, nr. 17, 1982, p. 4 680.
26. WOJTOWICZ, J. A., „Chlorine oxigen acides and salts, in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, ed. III-a, 5, 1979, J. Wiley and sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, p. 580.
27. ROSS, A., SCHEIDING, W. şi SCHÜGERL, K., Chem. Ing. Tech, 54, nr. 12, 1982, p. 1201.
28. *** Chem. Process 45,, nr. 3, 1982, p. 184.
29. *** ECN 40, nr. 1069, 1983, p. 18.
30. *** ECN 40, nr. 1067, 1983, p. 14.
31. *** ECN 40, nr. 1064, 1983, p. 19.
32. CONTI, L., BOTEGHI, C., ALAMANNY, U. şi DE LUCA, G., La Chim. e l'Ind., 64, nr. 11, 1982, p. 705.
33. PARISI, F., La Chim. e l'Ind., 65, nr. 1, 1983, p. 23.
34. NICULESCU-MIZIL, E., „Implicaţii tehnice, tehnologice şi sociale ale bioingineriei", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.
35. *** Chem. Eng. 88, nr. 25, 1981, p. 43.
36. *** Chem. Eng. 88, nr. 22, 1981, p. 62.
37. *** Europa Industrie Revue, iun, 1982, p. 18.
38. *** CEN, 31, mart. 1980, p. 33
39. PERALDO, BICELLI, L., La Chim. e l'Ind. 64, nr. 10, 1982, p. 636.
40. PERALDO, BICELLI L., La Chim. e l'Ind. 64, nr. 12, 1982, p. 797.
41. WIEDERMANN, W., Chemiker Zg., 106, nr. 7/8, 1982, p. 275.
42. BERGER, D., Chem. Ing. Tech. 54, nr. 6, 1982, p. 562.
43. *** International Chlorine Symposium 1982, 2—4 Juni, London, Chem. Ing. Tech. 55, nr. 1, 1983, p. 83.
44. KREYSA, G., Chem. Ing. Tech. 55, nr. 4, 1983, p. 267.
45. *** Umweltschutz u. Energieeinsparung, Achema 82, Frankfurt a. Main, 6—12.06.1982, a) p. C-24, b) p. C-95, c) p. C-93, d) p.C-55.
46. COUGHLIN, R. W., KREYSA, G., Chem. Ing. Tech. 55, nr. 1, 1983, p. 8.
47. Ib. Dybkjaer, ECN Fertilizers' 83,, Supplement, 21 febr. 1983, p. 15.
48. *** Chem. Eng. 88, nr. 26, 1981, p. 34.
49. PAGANI, G., Hydrocarbon Process nr. 11, 1982, p. 87.
50. GUENKEL, A. A., PRIME, H. C. şi RAE, J. M., Chem. Eng. 88, nr. 16, 1981, p. 50.
51. DEBBI, ORCHARD, Can. Chem. Process, 66, nr. 4, 1982, p. 21.
52. *** Nitrogen, nr. 141, 1983, p. 36.
53. *** Hydrocarbon Process nr. 7, 1982, p. 43.
54. BUCHOLZ, K., EINSELE, A. şi MÄRKL, H., Chem. Ing. Tech. 54, nr. 12, 1982, p. 1 132.
55. *** ECN, 39, nr. 1059, 1982, p. 18.
56. *** Chem. Eng. 88, nr. 24, 1981, p. 62.
57. SHYRLEY, J., BORZIK, D. şi BYRNES, D., Chem. Process 45, nr. 1, 1982, p. 30.
58. DRIOLI, E., GAETA, S. şi PUNZO, A., La Chim. e l'Ind. 64, nr. 12. 1982, p. 775.
59. SUDHOFF, B., PLISCHKE, M. şi WEINSPACH, P-M., Chem. Ing. Tech. 53, nr. 6, 1981, p. 471.
60. SUDHOFF, B., STEIF, A. şi WEINSPACH, P-M., Chem. Ing. Tech. 55, nr. 1, 1983, p. 53.
61. DEVORSINE, M., Caoutchoucs et Plastiques 59, nr. 622, 1982, p. 73.
62. *** Chem. Eng. 88, nr. 26, 1981, p. 17.
63. DRAKE, C. A., CAMPBELL, R. W., HILL, H. W., VANDERVEEN, J. W. şi MARWIL, S. J., Hydrocarbon Process 11, 1982, p. 1.
64. CHASE, J. D. şi GALVEZ, B. B., Hydrocarbon Process nr. 3, 1981, p. 89
65. BESHOLD, R. şi BAYERN, F., Farbe Lack 89, nr. 3, 1983, p. 166.
66. PEIGNIER, M., LASNET DE LANTY, P. şi ZIMERMANN, R., Farbe Lack, 86, nr. 11, 1980, p. 973.
67. *** La Chim. e l'Ind. (Milan) 65, nr.2, 1983, p. 134.
68. *** ECN 40, 1064, 1983, p. 20.
69. HARBON, S. şi VARGAFTIG, B. B., Recherche 13, nr. 139, 1982, p. 1 457.
70. SIEMION, I. Z., KLIS, W. A. şi NAWROCKA, E., Polish, J. of Chemis. try (Formerly Roczniki Chemii) 55, nr. 10, 1981, p. 2 219.
71. ROSSIER, J. şi CHAPOUTHIER, G., Recherche 13, .nr 138, 1982, p. 1 296.
72. *** Chemiker, Zg., 106, nr. 12, 1982, p. 426.
73. *** Chem. Eng. 88, nr. 19, p. 181.
74. *** La Chim. e l'Ind 65, nr. 2, 1983, p. 117.
75. FATTORE, V., MASSI, MAURI M., ORIANI, G. şi PARET, G., Hydrocarbon Process nr. 8, 1981, p. 101.
76. HEINER, H., Fette Seifen Anstrichmittel, 85, nr. 2, 1983, p. 191.
77. *** Chem. Eng, 88, nr. 16, 1981, p. 37.
78. HUMPHRAY, J. L., Hydrocarbon Process nr. 7, 1982, p. 141.
79. LOOS, W., Chem. Ing. Tech. 54, nr. 12, 1982, p. 1 144.
80. *** Chem. Eng. 88, nr. 25, 1981, p. 47.
81. CERNIGLIA, C. E., HEBERT, R. L., SZANISZLO, P. J. şi GIBSON, D.T., Arch. Microbiol. 117, nr. 2, 1978, p. 135, (C.A., 89, 1978, 87219n).
82. SIMON, J., Le Courrier du CNRS, 47, 1982, p. 18.
83. SHEN, JIANXJA, WANG, ZONGA şi HUHANG, XIANRONG, Scientia Sinica, Series B., XXVI, nr. 1, 1983, p. 1.
84. ERDÖHELYI, A., KOCSIS, M., BANSAGI, T. şi SOLYMOSI, E., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., III, nr. 4, 1982, p. 591.
85. Masam, Ichikawa, etc. (Sagami Chemical Research) Brevet S.U.A 3, 842113, 1974.
86. SEYMOUR, J. Lapporte, (Chevron Res. Co), Brevet S.U.A. 3, 822 271, 1974.
87. *** „În universul tehnologiilor neconvenţionale", coordonare ştiinţifică N. ANDRONACHE, şi IONESCU, AL., Deva 1983, p. 9, 131, 155,169, 181, 197, 211, 239.

Intrat în redacţie: 5.IX.1983

OCTAVIAN RADOVICI
EMILIA BĂRBULESCU
EUGEN ROMAN

Acțiunea unor cloruri de N-alchilpiridiniu asupra coroziunii oțelului carbon în soluție de H_2SO_4 1N

C.Z.: 620.193:669.1

S-a studiat efectul inhibitor al unor cloruri de N-alchilpiridiniu asupra coroziunii oțelului carbon în soluție H_2SO_4 1N Factorii care determină mărimea eficienței de inhibiție sînt: temperatura mediului concentrația de inhibitor și structura chimică a cationului organic.

The inhibition effect of some N-alkyl piridinium chlorides on carbon steel corrosion in H_2SO_4 1N solution has been studied. It has been established that the temperature of the environment, the concentration of the inhibitor and the chemical structure of the organic cation are the important factors which control the inhibition properties.

Было изучено влияние некоторых хлоридов N-алкилпиридиния на коррозию стали в растворе H_2SO_4 1N Установлено, что температура окружающей среды, концентрация ингибитора и химическое строение органического катиона являются главными факторами, контролирующими свойства ингибирования.

Sărurile de amoniu cuaternar constituie o clasă însemnată de inhibitori de coroziune pentru aliaje feroase în medii acide. Acțiunea acestor săruri asupra procesului de coroziune este rezultatul adsorbției lor la interfața metal-mediu corosiv [1]. Factorii prin care se modifică viteza proceselor electrochimice sînt blocarea suprafeței metalice și schimbările de potențial în stratul dublu electric [1, 2].

În cazul adsorbției sărurilor de amoniu cuaternar, un rol important îl joacă tipul și concentrația anionilor prezenți în mediu [3]. Astfel, în prezența sulfaților de amoniu cuaternar, scăderea vitezei de coroziune a fierului și a oțelului carbon în soluții de acid sulfuric este neglijabilă. Adăugarea unor halogenuri, a sulfurilor sau a unor săruri organice duce la obținerea unor eficiențe de inhibiție ridicate. Prin adăugarea anionilor, se obține un efect sinergetic, a cărui intensitate depinde de tipul anionului și de raportul concentrațiilor de substanță organică — anion. De remarcat este faptul că, în anumite cazuri, anionul ca atare produce un efect de accelerare a procesului de coroziune.

Explicația care se dă pentru această comportare a sărurilor de amoniu cuaternar sau a altor substanțe care în mediu acid se găsesc în forma onium se bazează pe considerente electrochimice. Se consideră că, în soluții de acid sulfuric, suprafața metalică este încărcată pozitiv, ceea ce împiedică adsorbția cationilor organici. Acest proces devine însă posibil prin adsorbția unor anioni care modifică încărcarea electrică a suprafeței. Adsorbția cationilor crește odată cu mărirea tendinței anionilor de a se adsorbi specific, de exemplu, în seria ionilor halogen, de la Cl^- la I^-. În fenomenul de adsorbție combinată anion-cation, nu trebuie neglijat nici rolul pe care îl au anionii asupra repulsiei dintre cationii prezenți la interfață.

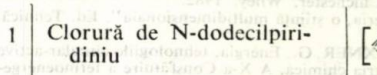
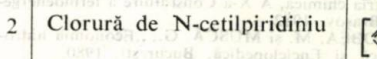
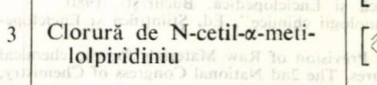
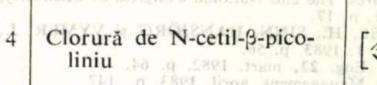
În această lucrare, se prezintă aspecte ale acțiunii inhibitoare a unor cloruri de N-alchilpiridiniu asupra coroziunii oțelului carbon, în soluție de H_2SO_4 1 N.

Partea experimentală

Structura clorurilor de N-alchilpiridiniu, de înaltă puritate, utilizate în măsurători, este dată în tabelul 1. Acțiunea inhibitoare a acestor substanțe a fost testată pe un domeniu larg de concentrație, res-

Tabelul 1

CLORURI DE N-ALCHILPIRIDINIU, TESTATE CA INHIBITORI DE COROZIUNE ÎN SOLUȚIE DE H_2SO_4 1N

Nr.	Substanță	Formulă
1	Clorură de N-dodecilpiridiniu	
2	Clorură de N-cetilpiridiniu	
3	Clorură de N-cetil-α-metilolpiridiniu	
4	Clorură de N-cetil-β-picoliniu	

Prof. dr. doc. OCTAVIAN RADOVICI, Institutul Politehnic București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. EMILIA BĂRBULESCU, ICECHIM Institutul de Cercetări pentru Pesticide — București.
Dr. chim. EUGEN ROMAN, ICECHIM — Centrul de Chimie-Fizică, București.

pectiv, de la 10^{-6} la 10^{-2}—10^{-3} M. Încercările au fost efectuate pe un oțel carbon obișnuit(OL-37) vitezele de coroziune fiind obținute prin metoda gravimetrică, în sistem static, pentru domeniul de temperatură 20—75°C. Durata de imersie în mediul corosiv a fost de 24 h.

Pregătirea eșantioanelor metalice (dimensiuni de 30×20×2 mm), înainte de introducerea în mediu corosiv, a constat din: șlefuire cu hîrtie metalografică (pînă la dimensiunea 800), degresare în benzen, la fierbere (10 min), decapare în soluție de HCl 1:1, la temperatura camerei, spălare cu apă, apă distilată și acetonă.

Rezultate și discuții

În soluție de H_2SO_4 5N, oțelul carbon se dizolvă cu o viteză moderată, la temperatura camerei (20°C), respectiv, 2,9 g/m²·h. Viteza de coroziune crește rapid cu mărirea temperaturii, la 50 și 75°C fiind de 8,1 (23,5 g/m²·h) și, respectiv, de 34,3 ori (99,6 g/m²·h) mai mare decît la temperatura camerei. Se obține o relație lineară între logaritmul vitezei de coroziune (log $v_{cor.}$) și inversul temperaturii absolute ($1/T$) Calculînd energia de activare, dintr-o relație Arrhenius:

$$E_{activ} = 2{,}303 \frac{d(\log v_{cor})}{d(1/T)}$$

rezultă o valoare de 13,08 kcal/mol.

Rezultatele obținute pentru cele patru cloruri de N-alchilpiridiniu studiate sînt cuprinse în tabelele 2—5.

Din datele prezentate în tabele, se observă că acțiunea de inhibiție a coroziunii oțelului carbon în soluție de H_2SO_4 1N este determinată de temperatura mediului, de concentrație și de structura chimică a cationului.

Indiferent de structura chimică a inhibitorului și de concentrația sa, în variația logaritmului vitezei de coroziune cu inversul temperaturii absolute apare o linearitate evidentă. În aproape toate cazurile, prezența inhibitorului în mediu duce la o scădere a energiei de activare față de soluția-martor (fără inhibitor), ceea ce este o consecință a creșterii eficienței de inhibiție, deci, a adsorbției, odată cu mărirea temperaturii. Această variație a inhibiției cu temperatura duce la dispariția efectului de accelerare a coroziunii, observat la concentrația de 10^{-5}M (clorura de N-dodecilpiridiniu) sau de 10^{-6} M (restul clorurilor). Scăderea energiei de activare variază direct proporțional cu creșterea concentrației de inhibitor în mediu. Cele mai mari efecte se obțin la clorura de N-cetil-β-picoliniu.

Pentru exemplificarea rolului temperaturii mediului, în figura 1 sînt date reprezentările log $v_{cor} - 1/T$ pentru sistemul oțel carbon — soluție de H_2SO_4 1N + clorura de N-cetil-β-picoliniu.

Urmărind corelația dintre concentrația de inhibitor și eficiența de inhibiție, se observă următoarele aspecte:

— la concentrații mici, are loc o accelerare a coroziunii (10^{-5}—10^{-6} M);

— eficiența de inhibiție crește rapid pentru concentrații intermediare (10^{-5}—10^{-4} M);

— se atinge un palier de eficiențe ridicate, la concentrații ridicate (10^{-4}—10^{-2} M).

Tabelul 2

EFICIENȚA DE INHIBIȚIE A CLORURII DE N-DODCECILPIRIDINIU ÎN COROZIUNEA OȚELULUI CARBON, ÎN SOLUȚIE DE H_2SO_4 IN

Nr.	Concentrația inhibitorului, M	Temperatură, °C						$E_{act.}$, kcal/mol
		20		50		75		
		$v_{cor.}$, g/m²·h	I, %	$v_{cor.}$, g/m²·h	I, %	$v_{cor.}$, g/m²·h	I, %	
1	10^{-2}	$1{,}21 \cdot 10^{-1}$	95,9	$6{,}5 \cdot 10^{-1}$	96,8	1,7	98,4	10,3
2	10^{-3}	$3{,}64 \cdot 10^{-1}$	87,5	1,75	93,0	5,8	94,3	10,7
3	10^{-4}	$8{,}2 \cdot 10^{-1}$	72,0	4,0	83,6	15,0	85,0	10,9
4	10^{-5}	3,1	−5,9	18,6	21,3	74,5	25,2	11,8
5	10^{-6}	2,8	3,5	21,0	10,7	87,8	12,0	13,3

Tabelul 3

EFICIENȚA DE INHIBIȚIE A CLORURII DE N-CETILPIRIDINIU ÎN COROZIUNEA OȚELULUI CARBON, ÎN SOLUȚIE DE H_2SO_4 IN

Nr.	Concentrația inhibitorului, M	Temperatură, °C						$E_{act.}$, kcal/mol
		20		50		75		
		$v_{cor.}$, g/m²·h	I, %	$v_{cor.}$, g/m²·h	I, %	$v_{cor.}$, g/m²·h	I, %	
1	10^{-2}	$1{,}2 \cdot 10^{-1}$	96,0	$5{,}1 \cdot 10^{-1}$	97,9	1,16	99,0	9,2
2	10^{-3}	$3{,}3 \cdot 10^{-1}$	88,8	1,25	94,7	4,1	95,9	9,4
3	10^{-4}	$4{,}8 \cdot 10^{-1}$	83,5	2,39	89,9	7,6	92,4	10,2
4	10^{-5}	1,47	49,3	12,56	42,3	36,5	63,3	11,5
5	10^{-6}	3,1	−6,89	22,5	4,5	82,3	17,4	11,9

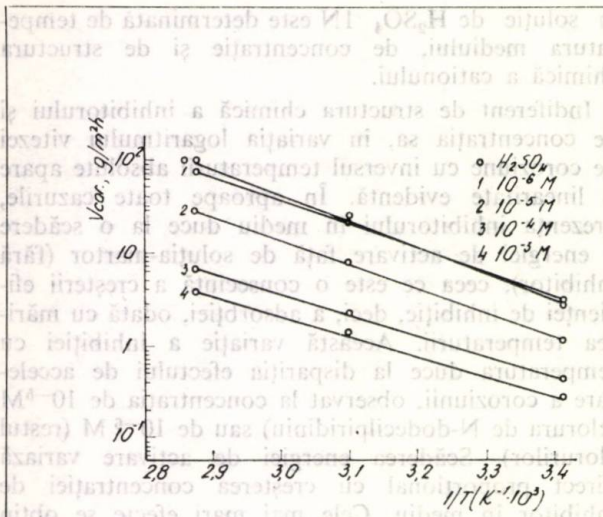


Fig. 1. Variații log v_{cor} — 1/T pentru coroziunea oțelului carbon în soluție de H_2SO_4 1N + clorură de N-cetil-β-picoliniu

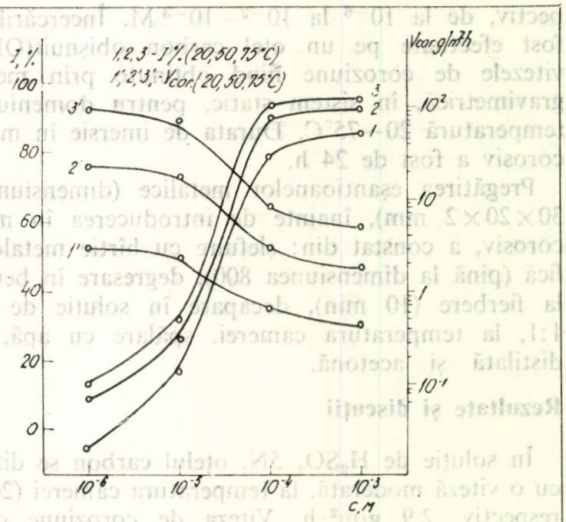


Fig. 2. Variația eficienței de inhibiție (*1*, *2*, *3*) și a vitezei de coroziune (*1'*, *2'*, *3'*) cu concentrația de inhibitor, pentru oțel carbon, în soluție de H_2SO_4 1N + clorură de N-cetil α metilolpiridiniu

În figurile 2 și 3, sînt date cele două moduri de variație a inhibiției și a vitezei de coroziune cu concentrația de inhibitor, obținute pentru grupul de inhibitori studiat.

Fenomenul de accelerare a coroziunii la concentrații joase, observat și pentru alți inhibitori organici în sistemul fier-soluții acide, poate fi explicat prin două efecte: fie prin formarea unor cvasicomplecși superficiali care activează suprafața, fie printr-o acoperire neuniformă a suprafeței cu inhibitor, care duce la o accelerare a coroziunii pe zonele neacoperite.

Palierul de eficiențe ridicate, atins la valori ale concentrației dependente de tipul cationului și, mai repede, la temperaturi mai ridicate, este o indicație a saturării suprafeței cu inhibitor.

După cum se observă din datele prezentate, un rol important în procesul de inhibiție indus de compușii studiați îl joacă structura chimică a cationului. În seria derivaților de piridiniu urmăriți, modificările structurii cationului se manifestă prin doi factori:

— creșterea lungimii lanțului alchilic legat la azot (de la 12 la 16 atomi de azot);

Tabelul 4

EFICIENȚA DE INHIBIȚIE A CLORURII DE N-CETIL-α-METILOLPIRIDINIU ÎN COROZIUNEA OȚELULUI CARBON, ÎN SOLUȚIE DE H_2SO_4 IN

Nr.	Concentrația inhibitorului M	Temperatură, °C						$E_{act.}$, kcal/mol
		20		50		75		
		$v_{cor.}$, g/m²·h	I, %	$v_{cor.}$, g/m²·h	I, %	$v_{cor.}$, g/m²·h	I, %	
1	10^{-3}	$4{,}2 \cdot 10^{-1}$	85,7	1,68	92,9	5,00	95,0	8,9
2	10^{-4}	$6{,}2 \cdot 10^{-1}$	78,8	2,53	89,3	7,86	92,2	9,5
3	10^{-5}	2,25	22,5	17,3	26,4	68,5	31,3	12,1
4	10^{-6}	3,05	—5,2	21,5	8,5	86,6	13,1	12,9

Tabelul 5

EFICIENȚA DE INHIBIȚIE A CLORURII DE N-CETIL-β-PICOLINIU ÎN COROZIUNEA OȚELULUI CARBON ÎN SOLUȚIE DE H_2SO_4 IN

Nr.	Concentrația inhibitorului M	Temperatură, °C						$E_{act.}$, kcal/mol
		20		50		75		
		$v_{cor.}$, g/m²·h	I, %	$v_{cor.}$, g/m²·h	I, %	$v_{cor.}$, g/m²·h	I, %	
1	10^{-3}	$2{,}05 \cdot 10^{-1}$	91,9	1,33	94,4	3,6	96,4	10,6
2	10^{-4}	$4{,}2 \cdot 10^{-1}$	83,0	2,05	91,3	7,3	93,7	10,8
3	10^{-5}	1,07	63,1	7,3	69,0	27,4	72,6	11,3
4	10^{-6}	2,95	—1,7	19,8	16,7	74,5	25,2	12,4

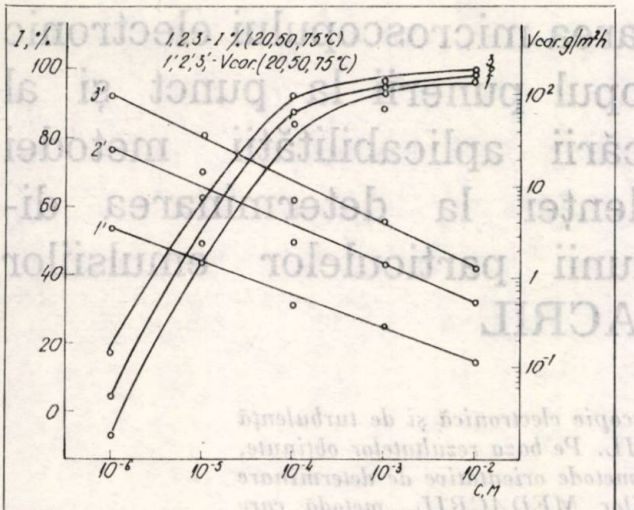


Fig. 3. Variația eficienței de inhibiție (*1*, *2*, *3*) și a vitezei de coroziune (*1'*, *2'*, *3'*) cu concentrația de inhibitor, pentru oțel carbon în soluție de H_2SO_4 1N+ clorură de N-cetilpiridiniu

— poziția și tipul substituenților în inelul piridinic ($-CH_3$ în poziția β și $-CH_2OH$ în poziția α).

Rezultatele obținute indică o creștere a eficienței de inhibiție, trecînd de la clorura de N-dodecilpiridiniu la clorura de N-cetilpiridiniu. Această variație este mai evidentă la temperaturi mai ridicate.

Substituția în inelul piridinic, precum și tipul și poziția substituenților modifică adsorbția la interfața metal-soluție, deci și inhibiția. Pe tot domeniul de temperatură și de concentrație, introducerea grupării $-CH_2OH$ în poziția α produce o scădere a proprietăților inhibitoare față de compusul nesubstituit. Variațiile eficienței de inhibiție și ale vitezei de coroziune cu concentrația pentru clorura de N-cetil-α-metilolpiridiniu sînt asemănătoare cu cele obținute pentru clorura de N-dodecilpiriniu, deci, cu cele ale unui compus cu un număr mai mic de atomi de carbon în lanțul legat la azot.

Din grupul clorurilor studiate, cele mai bune proprietăți de inhibiție se obțin pentru clorura de N-cetil-β-picoliniu (chiar la o concentrație de 10^{-5} M, se obțin reduceri ale vitezei de coroziune de circa 2 ori).

Influența substituenților asupra procesului de inhibiție poate fi corelată cu modificările induse de aceștia asupra repartiției sarcinii electrice în cation. Astfel, gruparea $-CH_3$ în poziția β va determina o creștere a sarcinii pozitive pe atomul de azot, ceea ce va duce la o adsorbție mai puternică (gruparea $-CH_3$ este respingătoare de electroni). Pentru celălalt substituent, respectiv, $-CH_2OH$ în poziția α efectul va fi invers deci, inhibiția va scădea, în comparație cu compusul nesubstituit.

Concluzii

1. Clorurile de N-alchilpiridiniu studiate au proprietăți de inhibiție excelente pentru oțel carbon în soluție de H_2SO_4 1 N, pe un domeniu larg de concentrație și de temperatură.

2. Eficiența de inhibiție a substanțelor studiate crește puternic cu temperatura, fapt dovedit de scăderea pronunțată a energiilor de activare. Această comportare indică formarea unei legături puternice metal-inhibitor.

3. Prin corelație cu rezultatele obținute de alți autori, se poate trage concluzia că pe suprafața metalică are loc adsorbția cationului organic, prin intermediul unui strat de anioni adsorbiți specific. Între cationi și stratul de anioni adsorbit este posibilă formarea unei legături parțial covalente.

4. Ca și în cazul altor substanțe organice (amine și diamine alifatice, mercaptani etc. [4]), creșterea lanțului alchilic legat la azot mărește proprietățile de inhibiție.

5. În seria derivaților de la clorura de N-cetilpiridiniu, creșterea efectului de inhibiție în sensul: clorură de N-cetil-α-metilolpiridiniu → clorură de N-cetilpiridiniu → clorură de N-cetil-β-picoliniu se datorește rolului substituenților în stabilirea mărimii sarcinii electrice pozitive de la atomul de azot.

Bibliografie

1. TRABANELLI, G. și CARASSITI, B., „Mechanism and Phenomenology of Organic Inhibitors", in Advances of Corrosion Science and Technology, Ed. Fontana and Staehle, 1, Plenum Press, New York, London 1970, p. 147.
2. DAMASKIN, B. B., PETRII, O. A. și BATRAKOV, V. V., „Adsorption of Organic Compounds on Electrodes", Plenum Press, New York, London, 1969, p. 256.
3. JOFA, Z. A., BATRAKOV, V. V. și CHO-NGOK-BA, Electrochim. Acta **9**, 1964, p. 1 645.
4. McCAFFERTY, E. și HACKERMAN, N., J. Electrochem. Soc., **119**, 1972, p. 146.

Intrat în redacție: 1.II.1984

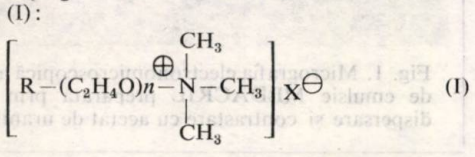
brevete

COMPOZIȚIE DE EGALIZARE PENTRU VOPSIREA MATERIALELOR DIN FIBRE POLIACRILONITRILICE CU COLORANȚI CATIONICI

Brevet R.S.R. nr. 78976

Invenția se referă la o compoziție de egalizare pentru vopsirea materialelor din fibre poliacrilonitrilice cu coloranți cationici.

Compoziția de egalizare, conform invenției, este constituită din 20—40 p. gr. săruri cuaternare de amoniu cu formula generală (I):



(I)

în care R reprezintă alchil sau alchilfenol, restul alchilic are 8—16 atomi de carbon, *n* are valoarea de 0—3, X^- reprezintă Cl^-, CH_3SO^- sau SO_4^{2-}, împreună cu 10 p. gr. alcooli grași C_8-C_{16} polietoxilați cu 3—8 resturi de oxid de etilenă în moleculă și/sau 5 p. gr. alcooli grași C_4-C_{13} liberi.

Aplicarea invenției conduce la avantajul unui efect de egalizare și de migrare superior, fără afectarea randamentului tinctorial.

Dosar nr.: 100066 Int. Cl.[3]: BO 1F 17/18

Data înregistrării: 02.02.1980 Titular: Întreprinderea de

Data publicării: 20.04.1982 Detergenți-Timișoara

GHEORGHE SĂLCUDEAN

Utilizarea microscopului electronic în scopul punerii la punct și al verificării aplicabilității metodei turbulenței la determinarea dimensiunii particulelor emulsiilor MEDACRIL

C.Z.: 66.063.61:621.385.833:678.744.32

S-au efectuat determinări de microscopie electronică și de turbulență pentru probe de emulsii MEDACRIL. Pe baza rezultatelor obținute, s-a reușit punerea la punct a unei metode orientative de determinare a dimensiunii particulelor emulsiilor MEDACRIL, metodă care nu necesită un volum mare de muncă și cost ridicat, putînd fi aplicată cu rapiditatea cerută de sinteza în serie a emulsiilor de impregnare.

Some MEDACRIL emulsion samples were tested by electronic microscopy and turbulence measurements. Based on the results obtained a method was elaborated for the determination of MEDACRIL emulsion particle size. The method is not expensive and can be easily and rapidly applied to the batch synthesis of the impregnation emulsions.

Были проведены электрономикроскопические определения и измерения турбулентности образцов эмульсий МЕДАКРИЛ. На основе полученных результатов, удалось разработать ориентировочный метод определения размеров частиц в эмульсиях МЕДАКРИЛ. Метод не требует большого объема работы, дешев и может применяться с быстротой, необходимой при серийном синтезе пропиточных эмульсий.

Emulsiile MEDACRIL reprezintă o gamă relativ mare de copolimeri acrilici, sintetizați după o tehnologie elaborată de Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice — Mediaș, avînd, printre altele, o largă utilizare și în industria pielăriei, la finisarea fețelor de piele.

Pentru emulsiile folosite la finisarea pieilor naturale, dimensiunea particulelor este o proprietate deosebit de importantă, care imprimă capacitatea de pătrundere sau de acoperire [1].

Determinarea dimensiunii particulelor emulsiilor prin metoda microscopiei electronice, deși foarte precisă, necesită un volum mare de muncă, cost ridicat, neputînd fi aplicată cu rapiditatea cerută de sinteza în serie a emulsiilor de impregnare. Aceste considerente au dus la ideea punerii la punct a metodei turbulenței, metodă bazată pe corespondența existentă între aspectul și dimensiunea particulelor emulsiei. În scopul stabilirii corelației dintre aspectul și dimensiunea particulelor emulsiilor MEDACRIL, s-au efectuat, în paralel, determinări cu microscopul electronic și de turbulență.

Partea experimentală

1. Determinări cu microscopul electronic

Aparatură și metodă S-a utilizat un microscop electronic electrostatic, tip Elmi D_2 Carl Zeiss-Jena, cu o putere de rezoluție de 30 Å.

Chim. GHEORGHE SĂLCUDEAN, Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice — Mediaș.

Înregistrările s-au efectuat la o tensiune de accelerare de 40 kV și o mărire finală de × 13000.

Pentru evitarea fenomenului de aglomerare a emulsiilor în timpul preparării, s-a aplicat metoda de dispersare și contrastare cu acetat de uranil [2].

Figura 1 reprezintă imaginea obținută la microscopul electronic a unei probe de emulsie MEDACRIL, preparată prin metoda cu acetat de uranil.

Pe micrografii obținute la microscopul electronic, ca cea din figura 1, s-au efectuat măsurători directe ale dimensiunii particulelor individuale, calculîndu-se,

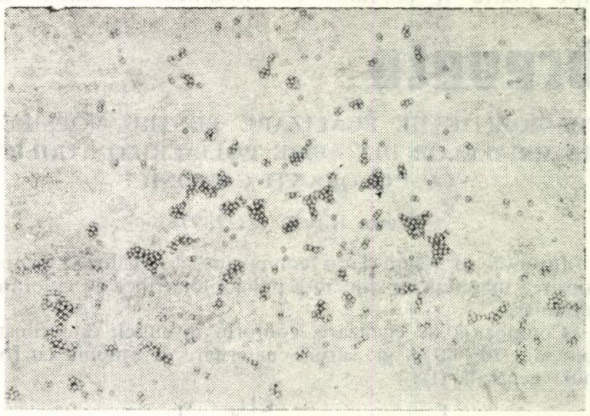


Fig. 1. Micrografia electronomicroscopică a unei probe de emulsie MEDACRIL preparată prin metoda de dispersare și contrastare cu acetat de uranil (X 13 000)

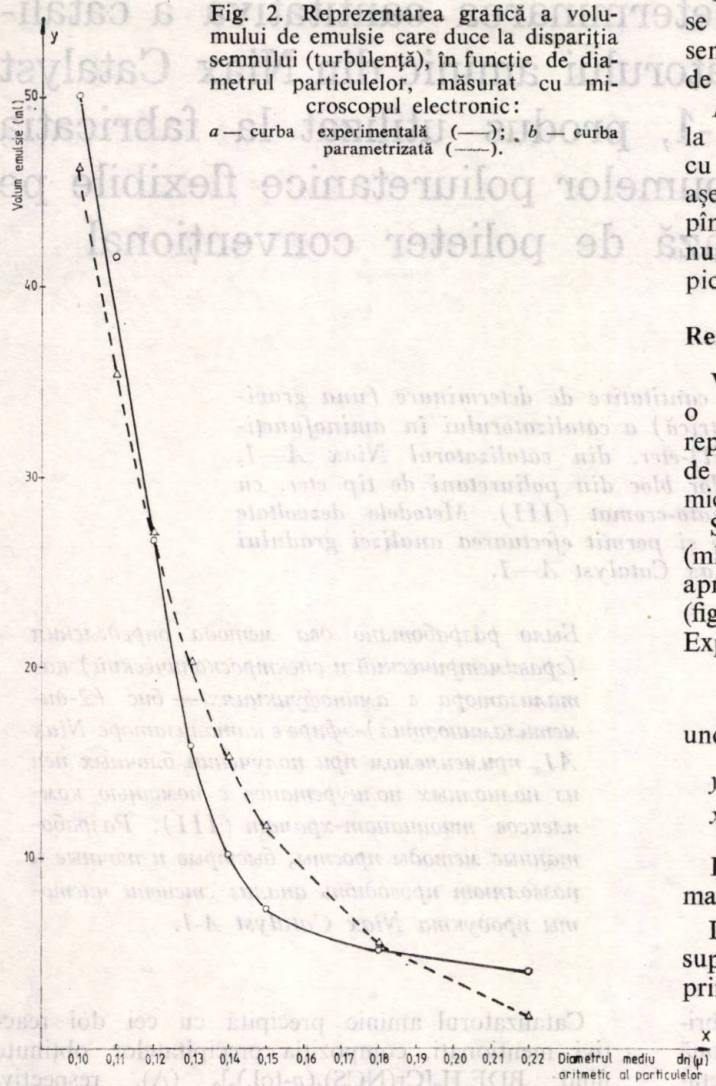


Fig. 2. Reprezentarea grafică a volumului de emulsie care duce la dispariția semnului (turbulență), în funcție de diametrul particulelor, măsurat cu microscopul electronic: *a* — curba experimentală (——); *b* — curba parametrizată (– – –).

în final, diametrul mediu aritmetic (d_n, exprimat în microni μ), pentru fiecare probă de emulsie, în parte.

2. Măsurători de turbulență

Materiale folosite. Materialele necesare determinărilor de turbulență, sînt: pahar STAS 3448-52, de 100 ml, biuretă gradată, de 50 ml, cu gradații de 0,1 ml, și dispozitivul de determinare propriu-zis, care constă din:

a) cutie paralelipipedică din lemn, cu următoarele dimensiuni: lungime 200 mm, lățime 200 mm, înălțime 170 mm;

b) bec de 25 W, așezat în interior, în centrul cutiei;

c) sticlă mată cu grosimea de 5 mm, care glisează deasupra cutiei.

Sticla mată este prevăzută cu un semn în formă de cruce, desenat pe partea mată, cu vopsea neagră de ulei. Semnul este trasat deasupra sursei de iluminare, laturile semnului avînd grosimea de 2 mm. Sticla se îmbracă în hîrtie neagră, lăsîndu-se un orificiu, cu diametrul de 40 mm, deasupra semnului și, respectiv, a sursei de iluminare.

De asemenea, paharul se îmbracă în hîrtie neagră, se lasă liber fundul paharului, care se așază deasupra semnului de pe sticla mată. Distanța dintre sursa de lumină și semn este de circa 5 cm.

Metoda utilizată. Se diluează emulsia cu apă, la $20 \pm 0{,}5\%$ substanță uscată. Se umple biureta cu emulsie și apoi se picură emulsia în paharul așezat deasupra semnului și a sursei de iluminare, pînă cînd nu se mai distinge semnul; se notează numărul de mililitri de emulsie adaugăți prin picurare.

Rezultate și discuții

Volumul de emulsie la care dispare semnul este o măsură a turbulenței. Graficul din figura 2, a, reprezintă acest volum, exprimat în ml, în funcție de diametrul particulelor, determinat cu ajutorul microscopului electronic.

S-a stabilit o relație matematică între turbulență (ml emulsie) și dimensiunea particulelor, care să aproximeze satisfăcător dependența experimentală (fig. 2, curba *b*).

Expresia ei analitică este:

$$y = 688\, e^{-27x}$$

unde:

y reprezintă ml emulsie;
x — diametrul particulelor.

Parametrizarea s-a făcut pe baza metodei celor mai mici pătrate, folosindu-se date experimentale.

Din figura 2 se observă că cele două curbe nu se suprapun, dar, în general, cea parametrizată trece printre punctele experimentale.

S-a calculat eroarea medie relativă a datelor experimentale, 6,2%, pentru determinarea diametrului particulelor.

În practică, se procedează astfel: se efectuează trei determinări de turbulență pentru aceeași probă, se citește pe biuretă numărul de mililitri de emulsie adaugați, se face o medie a celor trei citiri; cunoscînd această valoare, se poate determina, cu aproximație, din curba prezentată în figura 2, dimensiunea particulelor emulsiilor MEDACRIL.

Concluzii

Metoda inițiată îmbină precizia determinărilor cu microscopul electronic cu rapiditatea măsurătorilor de turbulență. Este o metodă orientativă, rapidă și suficient de precisă pentru stabilirea dimensiunii particulelor emulsiilor MEDACRIL.

Bibliografie

1. IALINA, E., „Emulsiile și aplicațiile lor tehnice", Ed. Tehnică, București, 1961, p. 29.
2. MASCAȘ, A. și SĂLCUDEAN, G., Mat. plastice nr. 8, 1970, p. 421.

Intrat în redacție: 26.VII.1983

DIDINA OPRESCU
MIHAI OPRESCU

Determinarea cantitativă a catalizatorului aminic din Niax Catalyst A-1, produs utilizat la fabricația spumelor poliuretanice flexibile pe bază de polieter convențional

C.Z.: 678.664:543.42.062

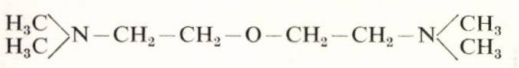
S-au dezvoltat două metode cantitative de determinare (una gravimetrică și una spectrofotometrică) a catalizatorului în aminofuncțiuni — bis(2-dimetilaminoetil)-eter, din catalizatorul Niax A—1, folosit la producerea spumelor bloc din poliuretani de tip eter, cu ajutorul complexelor tiocianato-cromat (III). Metodele dezvoltate sînt simple, rapide și exacte și permit efectuarea analizei gradului de puritate a produsului Niax Catalyst A—1.

Two quantitative methods (a gravimetric one and a spectrophotometric one) of determining the catalyst in amino-functions-bis(2-dimethylaminoethyl)-ether from the catalyst Niax A-1, used in the manufacturing of the block foams from ether type polyurethanes, by means of the complexes thiocyanato-chromate (III) were elaborated. The methods are simple, rapid and precise and allow the performing of the analysis of the purity degree of the product Niax Catalyst A-1.

Было разработано два метода определения (гравиметрический и спектроскопический) катализатора в аминофункциях — бис (2-диметиламиноэтил)-эфире в катализаторе Niax A1, применяемом при получении блочных пен из полиольных полиуретанов с помощью комплексов тиоцианат-хромат (III). Разработанные методы просты, быстрые и точные и позволяют проводить анализ степени чистоты продукта Niax Catalyst A-1.

Catalizatorii curent folosiți în procesul de fabricație a spumelor flexibile poliuretanice sînt de două tipuri: compuși cu funcție aminică și compuși metalici anorganici și organici.

Dintre catalizatorii cu funcție aminică, catalizatorul: bis-(2-dimetilaminoetil)-eter (BDE), folosit în procesul de fabricație a spumelor de tip bloc eter, este livrat sub denumirea comercială de Niax Catalyst A-1, de proveniență Union Carbide [1], în a cărui componență mai intră un amestec de dipropilenglicoli, cu rol de stabilizatori:



(BDE)

Complecșii tiocianatocromați (III), ca: $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ [2, 3], și analogii sării lui Reinecke, de tipul: $NH_4[Cr(NCS)_4$ (amină)$_2]$ (amină = anilină [4], respectiv, benzilamină [5]) și de tipul: amină.$H[Cr(NCS)_4$(amină$_2)]$ (amină = amină = *p*-toluidină [6]), formează derivați puțin solubili, cu diferite baze organice cu azot.

S-a elaborat o metodă gravimetrică și una spectrofotometrică pentru determinarea cantitativă a catalizatorului aminic BDE din Niax Catalyst A-1, folosind reactivii: *p*-tol.$H[Cr(NCS)_4$(*p*-tol.)$_2]$ (*p*-tol. = *p*-toluidină) și $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$.

Dr. ing. DIDINA OPRESCU și ing. MIHAI OPRESCU, Institutul Politehnic „Traian Vuia" Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Catalizatorul aminic precipită cu cei doi reactivi menționați, compoziția precipitatelor obținute fiind: BDE.$H_2[Cr(NCS)_4$(*p*-tol.)$_2]_2$ (A), respectiv, $(BDE)_3$. $H_6[Cr(NCS)_6]_2$ (B), și s-a stabilit prin analiza cromului, sub formă de Cr_2O_3, calcinînd derivații respectivi la 900—950°C.

(*A*) Cr: calculat 8,97%; determinat (8,92 ± 0,03)%;

(*B*) Cr: calculat 8,08%; determinat (8,07 ± 0,02)%.

Rezultate experimentale obținute la determinarea gravimetrică și spectrofotometrică a catalizatorului aminic BDE, din Niax Catalyst A-1

Se prepară o soluție de Niax A-1, prin cîntărire la balanța analitică a unei probe, care, dizolvată la balon cotat, să corespundă unei concentrații de 6,0—7,0 mg Niax/cm³ soluție.

1. Determinarea gravimetrică și spectrofotometrică a catalizatorului aminic BDE prin precipitare sub formă de: BDE.$H_2[Cr(NCS)_4$(*p*-tol.)$_2]_2$ (*A*)

În vederea determinării cantitative gravimetric și spectrofotometric, a catalizatorului aminic BDE, din soluția de Niax A-1 preparată, se măsoară volume cuprinse între 1,00 și 6,00 cm³, se diluează cu 25—75 cm³ soluție metanolică 1+4 și se precipită cu o soluție metanolică a reactivului:

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE UTILIZATE LA CALCULAREA TITRULUI ÎN BDE AL SOLUȚIEI DE NIAX PREPARATE, A% DE BDE DIN NIAX CATALYST A–1, FOLOSIND METODA GRAVIMETRIUĂ DE PRECIPITARE ȘI DETERMINARE SUB FORMĂ DE: BDE. $H_2[Cr(NCS)_4(p\text{-tol.})_2]_2$ (*A*) și de: (BDE). $H_3[Cr(NCS)_6]$ (*B*). REZULTATELE CALCULULUI STATISTIC

Nr. det.	Soluție Niax luat, cm³	$T_{Niax/BDE} \cdot 10^3$ (*A*)	$T_{Niax/BDE} \cdot 10^3$ (*B*)	BDE determinat față de *T*, X, % (*A*)	BDE determinat față de *T*, X, % (*B*)	Eroare față de $\overline{X}$ (*A*)	Eroare față de $\overline{X}$ (*B*)
1	1,000	4,641	—	99,64	—	−0,35	—
2	2,000	—	4,661	—	100,1	—	+0,13
3	3,000	4,664	4,643	100,1	99,71	+0,11	−0,27
4	4,000	4,681	—	100,5	—	+0,51	—
5	5,000	4,613	4,655	99,01	99,96	−0,98	−0,02
6	6,000	4,691	4,622	100,7	99,25	+0,71	−0,73
7	7,000	—	4,687	—	100,6	—	+0,69
8	8,000	—	4,666	—	100,2	—	+0,23

$\overline{T}_{(A)} \cdot 10^3 = 4{,}658$ $\quad \overline{T}_{(B)} \cdot 10^3 = 4{,}656$ $\quad \overline{X}_{(A)} = 99{,}99\%$ $\quad \overline{X}_{(B)} = 99{,}98\%$

(*A*): $T_{Niax/BDE} = 4{,}658 \cdot 10^{-3} \pm 3{,}9 \cdot 10^{-5}$ $\quad S^2 = 9{,}92 \cdot 10^{-10}$ $\quad S_m = 1{,}41 \cdot 10^{-5}$

(*B*): $T_{Niax/BDE} = 4{,}656 \cdot 10^{-3} \pm 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ $\quad S^2 = 4{,}82 \cdot 10^{-10}$ $\quad S_m = 8{,}94 \cdot 10^{-6}$

Masă molară (*A*) = 1,159,5 g (*B*) = 1,287,8 g

Factor gravimetric, f: (*A*) = 0,1382 (*B*) = 0,3733

$$\% \text{ BDE determinat din Niax Catalyst A}-1 = \frac{T_{Niax/BDE} \cdot V}{m} 100$$

$$(A)\text{: BDE} = \frac{(4{,}658 \cdot 10^{-3} \pm 3{,}9 \cdot 10^{-5})\ 200}{1{,}35895} 100 = (68{,}6 \pm 0{,}6)\ \%$$

$$(B)\text{: BDE} = \frac{(4{,}656 \cdot 10^{-3} \pm 2{,}3 \cdot 10^{-5})\ 200}{1{,}35895} 100 = (68{,}6 \pm 0{,}3)\ \%$$

V = volumul soluției de Niax Catalyst A–1 preparată: 200 cm³

m = masa probei de Niax Catalyst A–1/V cm³ soluție preparată: 1,35895 g

p-tol.H[Cr(NCS)$_4$(*p*-tol.)$_2$], de concentrație ~2%. Reactivul se adaugă în picături, sub agitare, pînă cînd soluția supranatantă este colorată slab în roz (ceea ce indică un exces de reactiv precipitant). Se dublează volumul probei, cu metanol 1+4 și, după aproximativ 30 min, se filtrează precipitatul pe creuzet filtrant G_3. Precipitatul se spală cu metanol 1+3 pînă la filtrat incolor și cu eter, în cazul metodei gravimetrice, apoi se usucă la 100°C și se cîntărește, sub formă de: BDE.$H_2[Cr(NCS)_4(p\text{-tol.})_2]_2$.

Titrul în BDE al soluției de Niax Catalyst A-1 determinat gravimetric, cu acest reactiv, procentul de BDE din Niax A-1 și rezultatul calculului statistic sînt prezentate în tabelul 1.

În vederea determinării spectrofotometrice, precipitatul, după spălare cu metanol 1+3 pînă la filtrat incolor, se dizolvă în acetonă, la balon cotat de 25 cm³, și, în aproximativ 30 min de la dizolvare, se măsoară extincția soluției la $\lambda = 555$ nm, folosind, pentru referință, acetona. S-a folosit cuva de 10 mm pentru probele de 2—16 mg BDE, respectiv, de 2 mm, pentru probele de 17—30 mg BDE, sau tot cuva de 10 mm, dar dizolvarea probelor se face la balon cotat de 100 cm³. Legea Lambert-Beer este valabilă în domeniul de concentrație de 0,08—1,20 mg BDE/cm³ soluție. Coeficientul molar de extincție $\varepsilon = 309{,}8\ cm^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot l$.

Pentru calculul ecuației dreptei de regresie (folosită ca dreaptă-etalon) s-au preparat soluții-etalon, prin cîntărire de probe corespunzătoare de complex: BDE.$H_2[Cr(NCS)_4(p\text{-tol.})_2]_2$ sintetizat și dizolvarea acestora în acetonă, la balon cotat de 25 cm³. Datele experimentale folosite la calcularea ecuației dreptei de regresie sînt prezentate în tabelul 2. Ecuațiile (1) și (2), obținute printr-o analiză de regresie liniară, redau dependența dintre masă și extincție. Ele reprezintă două drepte care se confundă, tangenta unghiului α dintre ele fiind egală cu zero.

Calculul statistic confirmă, prin valoarea coeficientului de corelare „r" egal cu unu, că există o dependență liniară între concentrație și extincție.

Determinînd spectrofotometric catalizatorul aminic BDE, din aceeași soluție de Niax A-1 preparată și folosind ecuația (1) ca dreaptă etalon, s-a obținut: $T_{Niax/BDE} = 4{,}657 \cdot 10^{-3} \pm 2{,}8\ 10^{-5}$, iar procentul de BDE din Niax A-1, egal cu: (68,5 ± 0,4)%.

2. Determinarea gravimetrică a catalizatorului aminic BDE, prin precipitare și cîntărire sub formă de: $(BDE)_3 \cdot H_6[Cr(NCS)_6]_2$ (*B*)

Din aceeași soluție de Niax A-1 preparată, se măsoară volume cuprinse între 2,00 și 10,00 cm³, care, după diluare cu 10—25 cm³ apă distilată și acidulare cu H_2SO_4 la $pH = 0{,}0—0{,}5$, se tratează cu o soluție alcoolică de $K_3[Cr(NCS)_6]$, cu concentrația de ~2%, în vederea precipitării aminei.

Reactivul precipitant se adaugă în picături și sub agitare continuă, pînă cînd soluția supranatantă este colorată în roșu-violaceu (ceea ce indică un exces de reactiv precipitant).

Tabelul 2

DATE EXPERIMENTALE FOLOSITE LA CALCULAREA ECUAȚIEI DREPTEI DE REGRESIE

Nr. det.	Masa de BDE, mg x	x^2	Extincția y	y^2	xy	$x+y$	$(x+y)^2$	Rezultatele calculului statistic	
1	2,00	4,00	0,16	0,0256	0,3200	2,16	4,6656	n	= 7
2	4,00	16,00	0,30	0,0900	1,200	4,30	18,490	$\bar{x}$	= 15,1
3	10,0	100,0	0,78	0,615	7,840	10,78	116,29	$\bar{y}$	= 1,17
4	16,0	256,0	1,26	1,587	20,16	17,26	297,91	σ_x	= 9,62
5	20,0	400,0	1,55	2,403	31,00	21,55	464,40	σ_y	= 0,750
6	24,0	576,0	1,85	3,422	44,40	25,85	668,22	r	= 1,000
7	30,0	900,0	2,32	5,382	69,60	32,32	1044,6	tgα	= 0,000
Total:	106,0	2252,0	8,22	13,523	174,52	114,22	2614,57		

$x = 12{,}82y + 0{,}0841$ (1) $y = 0{,}0782x - 0{,}00565$ (2)

VERIFICARE: $\Sigma (x+y)^2 = 2614{,}57$

$\Sigma x^2 = 2252{,}0$
$\Sigma 2xy = 349{,}04$
$\Sigma y^2 = 13{,}523$
$2614{,}563$

După aproximativ 15—30 min, se filtrează precipitatul pe creuzet filtrant G_3, se spală cu metanol și eter, pînă cînd filtratul este incolor, după care se usucă la 90—100°C și se cîntărește sub formă de: $(BDE)_3 \cdot H_6[Cr(NCS)_6]_2$.

Titrul în BDE al soluției de Niax A-1 preparate ($T_{Niax/BDE}$), conținutul procentual de BDE din Niax Catalyst A-1 și rezultatul calculului statistic sînt prezentate în tabelul 1.

Din datele prezentate în tabelele 1 și 2, se vede că rezultatele determinărilor gravimetrice efectuate cu cei doi reactivi nu diferă semnificativ, iar rezultatele determinărilor spectrofotometrice concordă foarte bine cu cele obținute prin metoda gravimetrică.

Concluzii

Determinarea cantitativă a catalizatorului cu funcție aminică bis-(2-dimetilaminoetil)-eter, din Niax Catalyst A-1, efectuată cu cei doi reactivi: $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ și p-tol$\cdot H[Cr(NCS)_4 (p\text{-tol.})_2]$, prin cele două metode, gravimetrică și spectrofotometrică, a dus la rezultate care nu diferă semnificativ, procentul de BDE din Niax Catalyst A-1 fiind, în medie, de $(68{,}5 \pm 0{,}4)$ %.

Calculul statistic arată că metodele elaborate sînt exacte, precise și cu probabilitate de 95%, nefiind afectate de erori sistematice.

În cadrul laboratoarelor uzinale de recepție a calității materiilor prime, metodele elaborate, simple și rapide, permit determinarea prin analize în serie a purității produsului Niax Catalyst A-1.

Bibliografie

1. *** Union Carbide, Brevet S.U.A. 3609106 (cl. 260—2,5 AB, CO 8g), 1971.
2. ROSENHEIM, A. și COHN, M., Z. Anorg. Chem., **28**, 1901, p. 337.
3. SPACU, P. și IANCU, C., Anal. Șt. Univ., „I. C. Parhon", București, **41**, 1963, p. 31.
4. RIPAN, R., GĂNESCU, I. și VARHELYI, C., Z. anorg. Chem., **357**, 1968, p. 140.
5. VARHELYI, C., GĂNESCU, I. și OPRESCU, D., Rev. Roumaine Chim. **17**, nr. 5, 1971, p. 695.
6. VARHELYI, C. și GĂNESCU, I. Monats, f. Chem., **98**, nr. 2, 1967, p. 472.

Intrat în redacție: 25.VI.1983

recenzii

* * * ETO Multicenter Molecular Integrals. **Integrale moleculare multicentrice ETO.** Editori: C. A. Weatherford și H. B. Jones; D. Reidel Publishing Company Dordrecht, Olanda, 1982, 186 pag.

Cartea prezintă lucrările primei Conferințe internaționale asupra integralelor moleculare multicentrice ETO, care a avut loc în 1981, la Universitatea pentru Agricultură și Mecanică din Florida, S.U.A.

Pe lîngă participanții din S.U.A., au fost prezenți oameni de știință din Italia, R.F.G., Nigeria, Turcia, Kenia, Canada, Jamaica și Polonia. Această conferință a fost organizată datorită importanței acordate din nou, în ultima vreme, folosirii funcțiilor exponențiale, în locul celor Gaussiene, ca seturi de bază în calculele LCAO-MO. Sînt prezentate lucrările care aduc idei noi în rezolvarea integralelor moleculare multicentrice de funcții exponențiale. Sînt incluse, de asemenea, lucrări privind ultimele realizări în folosirea transformatelor Fourier și a celor Bessel sferice etc. Deși mai puțin legată de problema ETO, lucrarea lui Habitz și Clementi discută modul de tratare a sistemelor moleculare mari, prin neglijarea sistematică a integralelor care au un efect mic. Cartea se adresează specialiștilor din domeniul chimiei cuantice, în special celor care se ocupă de calcule LCAO-MO.

RODICA GRIGOROVIC

DAN G. MANCAŞ

Analiza gaz—cromatografică a vitaminei E acetat din premixuri utilizate în alimentaţia animalelor

C.Z.: 543.867:577.16:543.544

Metoda propusă permite determinarea rapidă a vitaminei E acetat adăugată la premixuri, evitînd etapa de saponificare caracteristică metodelor colorimetrice, care conduce la o procedură mai complicată şi la fenomene de oxidare. Specificitatea tehnicii gaz-cromatografice folosite oferă posibilitatea eliminării schemelor dificile de purificare şi a separării vitaminei E acetat de forma liberă sililată.

The method proposed enables the rapid determination of vitamine E acetate added to premixes, avoiding the saponification stage characteristic of colorimetric methods, which leads to a more complicated procedure and oxidation phenomena. The specificity of gas-chromatographic technique used offers the possibility to eliminate difficult purification schemes, and the separation of vitamine E acetate and its silylated free form.

Предлагаемый метод позволяет быстро определять витамин Е ацетат, добавляемый в корма, минуя этап омыления, характерный колориметрическому методу который является более сложным и благоприятствует явлениям окисления. Специфичность применяемой газхроматографической техники дает возможность исключить трудные операции очистки и разделения витамина Е ацетат в виде свободной сильной формы.

Premixurile reprezintă concentrate îmbogăţite artificial cu vitamina E acetat şi cu alte vitamine, care se adaugă în hrana animalelor.

Metodele colorimetrice de dozare a vitaminei E acetat în premixuri sînt relativ complicate şi nespecifice, incluzînd etape de saponificare şi purificare a extractului [1, 2]. Introducerea cromatografiei în strat subţire a permis evitarea saponificării, însă rezultatele obţinute sînt semicantitative [3].

Lucrarea descrie o metodă simplă şi rapidă de analiză cantitativă a vitaminei E acetat în premixuri, utilizînd marea specificitate şi sensibilitate oferite de tehnica gaz-cromatografică.

Partea experimentală

Extracţia. La 5 g probă mojarată se adaugă 120 ml apă distilată şi se omogenizează agitînd, la temperatura de 70°C. Amestecul răcit se extrage în pîlnie de separare, timp de 5 min, cu 20 ml metanol şi 100 ml eter etilic liber de peroxizi, reţinîndu-se faza superioară. Extracţia se repetă cu 3×100 ml eter etilic. Extractul eteric total se trece printr-o coloană ce conţine sulfat de sodiu anhidru, iar apoi se filtrează prin hîrtie de filtru. Coloana şi filtrul se spală cu 50 ml eter etilic, care se adaugă la filtrat, după care extractul se evaporă în evaporator pelicular, la 35°C. În vederea analizei, reziduul se reia cu 5 ml hexan. Pentru analiză, se procedează astfel: într-o seringă Hamilton, de 0,005 ml, spălată cu hexan, se iau, în ordine: 0,001 ml N-trimetilsililimidazol, 0,001 ml aer, 0,001 ml extract hexanic şi se injectează în aparat.

Analiza gaz-cromatografică. S-a utilizat un aparat Fractovap 2350 AC echipat cu detector de ionizare în flacără. Coloana, din sticlă Pyrex (1,8 m×3mm), silanizată, în prealabil, cu 10% dimetildiclorsilan în toluen, a fost umplută cu 3% OV-225 pe Varaport 30,100—120 mesh, iar la capete s-a introdus vată de cuarţ. Vaporizarea probelor s-a realizat direct în coloană.

Parametrii de analiză au fost:

— temperatura în injector şi detector: —275°C;
— temperatura coloanei (izoterm): —238°C;
— gaz purtător: azot — 2,3 at; hidrogen — 0,8 at şi aer — 1,1 at.

În aceste condiţii, timpul de reţinere a vitaminei E acetat a fost de 24 min.

Rezultate şi discuţii

Pentru calcul, s-a utilizat tehnica calibrării absolute. Trasarea grafică a înălţimii picului vitaminei E acetat, în funcţie de concentraţie, a dus la obţinerea unei drepte, în domeniul de concentraţie 0,4—3 mg/ml, demonstrînd liniaritatea răspunsului. Cantităţile de vitamina E acetat prezente în premixuri duc la extracte hexanice în acest domeniu

Chim. DAN G. MANCAŞ, Institutul de Igienă şi Sănătate Publică — Iaşi

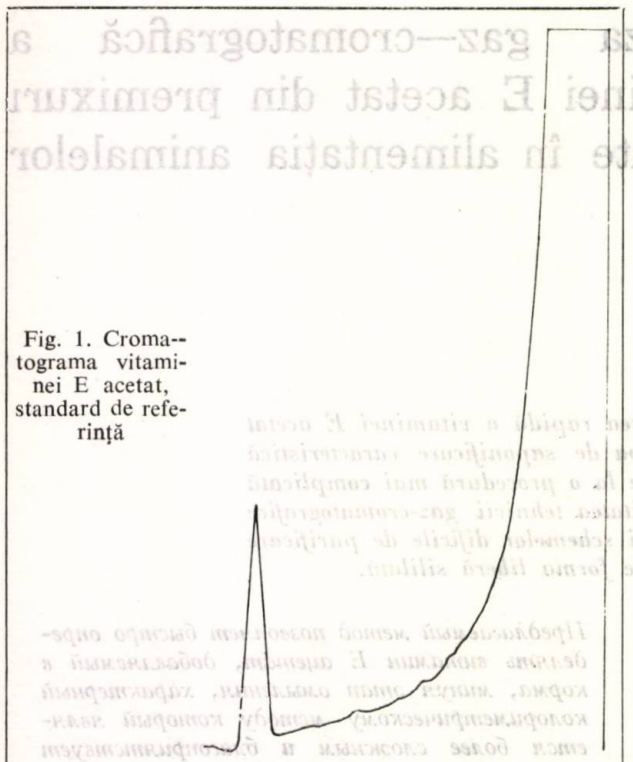


Fig. 1. Cromatograma vitaminei E acetat, standard de referinţă

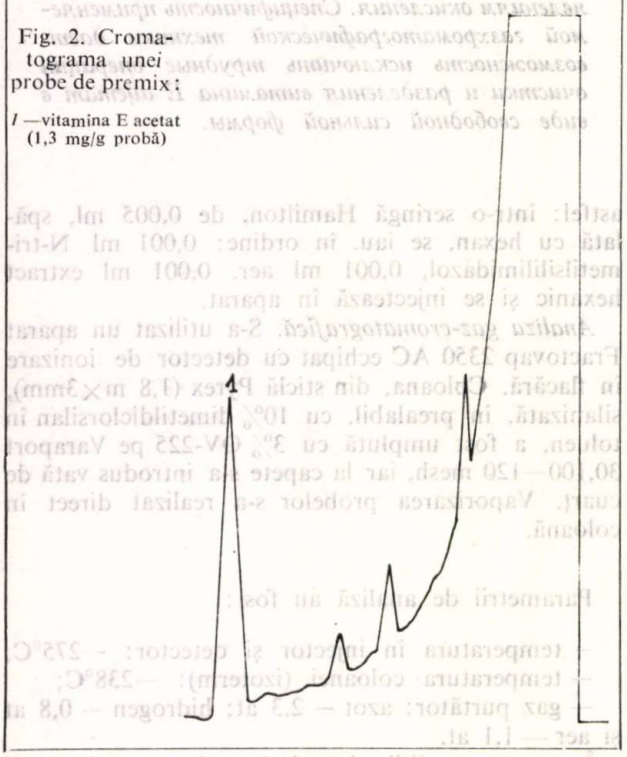


Fig. 2. Cromatograma unei probe de premix:
1 —vitamina E acetat (1,3 mg/g probă)

de concentraţie, dacă diluţia finală a probei este de 5 ml şi dacă se iau în lucru 5 g.

Metoda de extracţie utilizată se bazează pe date din literatură [3]. Eficienţa extracţiei s-a stabilit analizînd probe ce conţin 0,5; 1,5 şi 2,5 mg vitamina E acetat/g. Recuperarea a fost de 95%, similară celei obţinute de alţi autori [3].

Introducerea N-trimetilsililimidazolului, un reactiv de sililare specific grupei —OH, a fost cerută de necesitatea eliminării unui efect menţionat în literatură, dar neexplicat [4]. Acest efect nedorit constă în revenirea prea lentă a semnalului la linia de bază, după eluarea solventului. Astfel, trebuie să se aştepte restabilirea liniei de bază, sau să se ridice temperatura termostatului. Efectul este prezent la analiza atît a probelor, cît şi a standardului de vitamina E acetat din import. S-a constatat că efectul poate fi diminuat injectînd N-trimetilsililimidazol simultan cu proba. Reactivul nu afectează vitamina E acetat, dar poate silila vitamina E liberă, la temperatura injectorului. Sililarea unor compuşi direct în injector a fost introdusă pe scară largă de alţi autori [5], dar mecanismul reacţiei în injector nu s-a studiat, deşi sililarea în fază lichidă este binecunoscută [6]. Spre deosebire de alte coloane nepolare sau moderat polare, coloana cu OV-225 a permis separarea perfectă a vitaminei E acetat de vitamina E liberă, sililată în aparat, diferenţa între timpii de reţinere fiind de circa 10 min. Figura 1 prezintă cromatograma standardului vitaminei E acetat, iar figura 2, analiza unui premix, conţinînd 1,3 mg vitamină E acetat/g.

În figura 3 se prezintă cromatograma obţinută injectînd simultan N-trimetilsililimidazol şi vitamină E. Picul obţinut a fost identificat drept derivatul sililat al vitaminei E, prin analiza standardului vitaminei E libere sililat, în fază lichidă, prin reacţia:

$$R{-}OH + CH{=}CH{-}N{=}CH{-}N{-}Si(CH_3)_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow R{-}O{-}Si(CH_3)_3 + CH{=}CH{-}N{=}CH{-}NH$$

Reacţia s-a efectuat la 70°C, timp de 5 min, folosind hexan, drept solvent. Astfel, s-a subliniat posibilitatea sililării vitaminei libere, în injector.

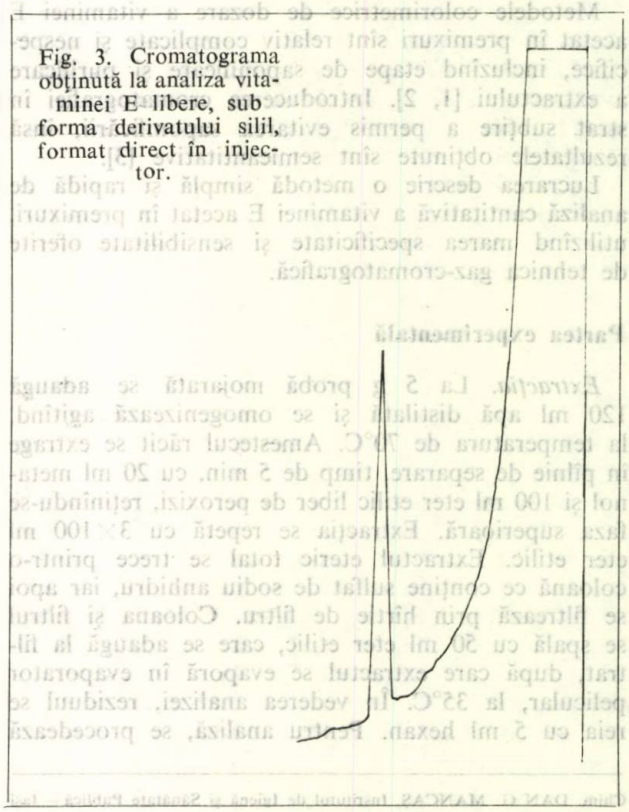


Fig. 3. Cromatograma obţinută la analiza vitaminei E libere, sub forma derivatului silil, format direct în injector.

Este cunoscut faptul că blocarea grupelor funcționale prin sililare duce la îmbunătățirea comportării gaz-cromatografice a compusului respectiv (eluție mai rapidă, diminuarea adsorbției, eliminarea cozilor) [7]. Diminuarea efectului de dereglare a liniei de bază, obținut prin injectarea N-trimetilsililimidazolului, ar putea reprezenta o îmbunătățire a modului de eluție a unor componente necunoscute, care conțin grupări —OH disponibile pentru sililare.

Metoda descris a fost utilizată la analiza vitaminei E acetat din premixuri și are caracteristicile necesare unei metode de rutină. Procedura simplă de prelucrare a probelor, evitarea saponificării, care este obligatorie în metodele colorimetrice, asigură o bună recuperare a vitaminei E acetat, reducîndu-se riscurile de oxidare.

Bibliografie

1. SPIRIDON, G., CIUPERCESCU, V. și MELPOMENI, G., „Controlul calității nutreturilor", Ed. Ceres, București, 1981, p. 154.
2. CHRISTIE, A. A., DEAN, A. C. și MILLBURN, B. A., Analyst, **98**, 1973, p. 161.
3. JOHNSON, G. W. și VICKERS, C., Analyst, **98**, 1973, p. 257.
4. *** „Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", ed. W. Horwitz, Twelfth Edition, The Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., 1975, p. 836.
5. CHRISTOPHERSEN, A. S. și RASMUSSEN, K. E., J. Chromatogr. **174**, 1979, p. 454.
6. PIERCE, A. E., Silylation of Organic Compounds, Pierce Chemical Company, Rockford, 111, S.U.A., 1977.
7. HAMMARSTRAND, K. și BONELLI, E. J., Derivative Formation in Gas Chromatography, Varian Aerograph, Walnut Creek, C.A., S.U.A. 1968.

Intrat în redacție: 28.V.1983

recenzii

H. KEUNE ȘI COLECTIV: Chimica, ein Wissensspeicher. **Chimia, un rezervor de cunoștințe**, volumul al 2-lea, ediția a 2-a revizuită, VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig 1983, 520 pag.

Lucrarea este un îndreptar de chimie de tip special, oferind cunoștințele din domeniu într-o formă sistematică, prescurtată și care folosește mijloace grafice și poligrafice de asamblare a materialului (ca în enciclopedii, dicționare sau îndrumare de chimie) dar ordonînd materialul în mod logic (ca în manuale sau monografii).

Urmînd volumului 1 (ce cuprinde chimia descriptivă — anorganică și organică), volumul al 2-lea este consacrat chimiei generale și fizice (autori Dietrich Demus și Gerhard Pelzl) și chimiei tehnice (autori Eberhard Taeger și Dirk Wulff). Lucrarea este precedată de o prefață privind modificările aduse în ediția a 2-a, de îndrumări de utilizare, de o listă cu constante universale, ca și de o bogată listă de prescurtări, notații și simboluri; la sfîrșit, sînt date o listă de 40 de referințe bibliografice și un indice alfabetic de 2000 de termeni și nume proprii, cu notarea paginilor corespunzătoare.

Materialul este numerotat pe patru nivele de subdivizare (capitole, subcapitole, paragrafe, subparagrafe).

Partea I, mai restrînsă și consacrată chimiei fizice și generale, cuprinde capitolele: 1. Atomi; 2. Molecule; 3. Metode de descriere a stărilor și a modificărilor corpurilor (se au în vedere termodinamica și statistica); 4. Proprietățile stărilor de agregare; 5. Termodinamica reacției chimice; 6. Cinetică chimică; 7. Fotochimie și luminiscență; 8. Electrochimie și 9. Chimie coloidală. Capitolul al 6-lea cuprinde un foarte mare număr de noțiuni, principii și legi ale cineticii, în cadrul următoarelor subcapitole: 1. Noțiuni fundamentale; 2. 2. Măsurarea vitezei de reacție; 3. Determinarea ordinelor de reacție; 4. Reacții complexe; 5. Teoria reacțiilor elementare; 6. Reacții în soluție; 7. Cinetica reacțiilor eterogene; 8. Cataliză; 9. Difuziune și 10. Mecanisme de reacție. Partea a II-a, chimia tehnică, cuprinde capitolele: 1. Istoric și clasificare; 2. Aparate și procedee; 3. Tehnologie chimică; anorganică și 4. Tehnologie chimică organică.

Capitolul al 2-lea este divizat în subcapitolele: 1. Operații unitare; 2. Transport,; 3. Tehnica vidului și obținerea presiunii; 4. Utilități (obținerea căldurii, frigului, aburului și electricității, încălzirea și schimbul de căldură); 5. Tehnica reacțiilor chimice; 6. Reglare și automatizare; 7. Inginerie tehnologică și similitudine; 8. Prezentări grafice și 9. Protecția muncii, igiena muncii, protejarea intalațiilor și paza contra incendiilor.

Capitolul al 3-lea de tehnologie anorganică, se remarcă prin ordonarea materialului în subcapitole: 1. Aer; 2. Apă; 3. Acizi importanți; 4. Baze importante; 5. Alți compuși ai nemetalelor; 6. Materiale de construcții; 7. Pigmenți și umpluturi și 8. Metale și compușii lor.

Deosebit de dezvoltat este ultimul capitol al părții a doua — tehnologia chimică organică. Subcapitolele sînt: 1. Tehnologia combustibililor naturali; 2. Prelucrarea altor compuși naturali; 3. Procese unitare în chimia intermediarilor organici; 4. Tehnologia compușilor alifatici de bază și intermediari; 5. Tehnologia compușilor aromatici de bază și intermediari și 6. Tehnologia bunurilor organice de consum sintetice. Deosebit de dezvoltat este subcapitolul al patrulea, cu următoarele paragrafe: 1. Tehnologia CO; 2. Tehnologia CH_4; 3. Tehnologia C_2H_6; 4. Tehnologia C_2H_4; 5. Tehnologia C_2H_6; 6. Tehnologia propenei; 7. Tehnologia propanului; 8. Tehnologia hidrocarburilor C_4; 9. Tehnologia alkenelor cu cel puțin 5 atomi C și 10. Tehnologia alcanilor cu cel puțin 5 atomi C. În subcapitolul al șaselea, subdivizarea pe paragrafe nu se mai face după compoziția chimică, ci după domeniul de utilizare: 1. Medicamente; 2. Arome și parfumuri; 3. Explozivi; 4. Coloranți organici de sinteză; 5. Agenți sintetici de curățare și necesari industriei textile și 6. Compuși macromoleculari de sinteză.

Lucrarea prezentată este deosebit de utilă, oferind o deosebită bogăție de informații și idei pentru elevi, studenți și profesori, ca și pentru chimiști, ingineri, muncitori și tehnicieni.

F. E. DANEȘ

scurte comunicări

ALEXANDRU NACU, DOINA BÎLBĂ

Determinarea nichelului din aliaje magnetice prin separare substoichiometrică și spectrometrie de absorbție atomică

În scopul determinării unor conținuturi mari de nichel (peste 20%) din aliaje magnetice, prin spectrometrie de absorbție atomică, s-a studiat combinarea acestei metode cu tehnica substoichiometrică [1, 2]. Principiul acestei tehnici constă în separarea substoichiometrică a nichelului, cu ajutorul dimetilglioximei, și determinarea nichelului rămas în soluție, prin spectrometrie de absorbție atomică [3—5].

Rezultate și discuții

În vederea studierii posibilității de utilizare a tehnicii substoichiometrice pentru separarea masei principale de nichel cu dimetilglioxima (DMG), s-a verificat stoichiometria reacției:

$$Ni^{2+} + 2\ DMG \rightarrow Ni(DMG)_2.$$

În acest scop, s-au efectuat determinări pe probe cu conținut constant de nichel, la care s-au adăugat concentrații variabile de DMG, alese în așa fel, încît precipitarea nichelului să fie incompletă. Conținutul de nichel rămas în soluție a fost analizat prin spectrometrie de absorbție atomică. Se constată că stoichiometria reacției se verifică (fig. 1).

Pentru determinarea substoichiometrică a nichelului, s-au propus două variante.

Varianta 1. Soluția ce conține Ni^{2+} se tratează cu o soluție alcoolică de DMG 1%, astfel ca nichelul să precipite substoichiometric. Se ajustează *p*H-ul la valoarea 9—10, cu ajutorul unei soluții de amoniac, și, după o încălzire de 15 min., pe baie de apă, se analizează nichelul din soluție, prin spectrometrie de absorbție atomică. Se pot utiliza două procedee:

a) precipitarea se efectuează direct într-un balon cotat, analizîndu-se concentrația de nichel în soluția de deasupra precipitatului;

b) după efectuarea precipitării într-un pahar, precipitatul se filtrează, se spală cu apă, iar în filtratul colectat la balon cotat se analizează conținutul de nichel.

Absorbanța soluției se măsoară la un spectrometru de absorbție atomică Unicam SP-90, în flacără de aer-acetilenă, la 2 320 Å, utilizîndu-se metoda curbei de etalonare substoichiometrice: la probe ce conțin concentrații variabile de nichel, se adaugă o concentrație cunoscută și constantă de DMG (de exemplu, 2 ml soluție alcoolică DMG, 1%) (fig. 2).

Varianta 2. Soluția ce conține nichel se tratează cu o cantitate cunoscută de DMG. Se efectuează operațiile de precipitare și filtrare, ca în varianta 1, iar conținutul de nichel se calculează însumînd cantitatea de nichel (x_1) calculată după reacția stoichiometrică a nichelului cu DMG și cantitatea de nichel (x_2) determinată în soluție prin spectrometrie de absorbție atomică:

$$\%\ Ni_{tot.} = \%\ x_1 + \%\ x_2$$

unde:

$$\%\ x_1 = \frac{0{,}2525 \cdot a}{g} \cdot 100$$

g este masa probei, g;

a — cantitatea de DMG adăugată, g;

0,2525 — factor de transformare (Ni/2DMG).

Determinarea nichelului din aliaje de Fe-Ni

Metoda elaborată s-a aplicat la determinarea nichelului din aliaje magnetice cu un conținut cunoscut de fier și nichel. Aliajele s-au dizolvat într-un amestec de acid clorhidric și acid azotic. Interferența fierului la precipitarea nichelului s-a eliminat prin adău-

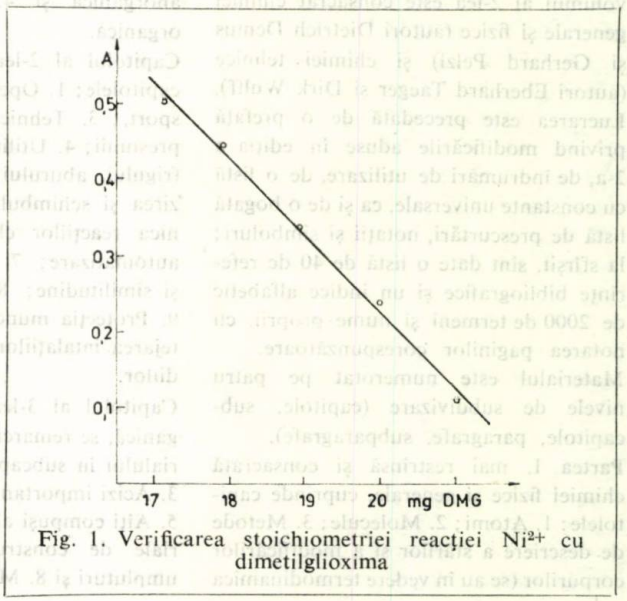


Fig. 1. Verificarea stoichiometriei reacției Ni^{2+} cu dimetilglioxima

Dr. chim. ALEXANDRU NACU și dr. chim. DOINA BÎLBĂ, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

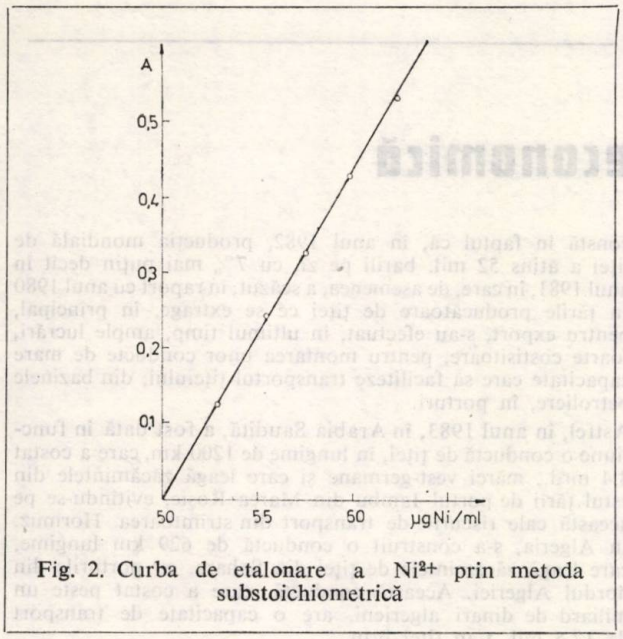


Fig. 2. Curba de etalonare a Ni^{2+} prin metoda substoichiometrică

gare de acid tartric. Rezultatele obținute prin ambele variante prezintă o precizie și o exactitate satisfăcătoare (tabelul 1).

Tabelul 1

DETERMINAREA NICHELULUI DIN ALIAJE DE Fe—Ni PRIN METODA SUBSTOICHIOMETRICĂ ȘI SPECTROMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Nr. determinării	Ni inițial, %	Fe, %	Ni găsit, % varianta 1	Ni găsit, % varianta 2
1	51,25	48,60	51,15	50,97
2	42,87	56,26	42,62	42,74
3	35,20	63,50	35,30	35,34
4	30,55	68,55	30,23	30,32

În concluzie, variantele elaborate prin combinarea metodei substoichiometrice cu spectrometria de absorbție atomică au următoarele avantaje: se pot utiliza pentru determinarea unor concentrații mari de nichel, nu sînt laborioase, necesită un timp scurt de analiză, prezintă exactitate și precizie ridicate.

Bibliografie

1. RŮZICKA, J. și STARY, J., Talanta **10**, 1963, p. 287.
2. FLASCHKA, H. și GARRET, J., Talanta **15**, 1968, p. 589.
3. AL MAHDI, A. K. și WILSON, C. L., Mikrochem. **36/37**, 1951, p. 218.
4. ALLAN, J. E., Nature, **187**, 1960, p. 1 110.
5. KIUSAN, K. și BELCHER, C., Anal. Chim. Acta, **30**, 1964, p. 64.

Intrat în redacție: 6.III.1984

recenzii

J. SĚSTAK: Thermophysical Properties of Solids. **Proprietățile termofizice ale corpurilor solide.** Ed. Academia Praga, 1984, 440 pag.

Cartea este consacrată unor aspecte moderne din chimia fizică a stării solide. Se prezintă cîteva aspecte ale cineticii și ale termodinamicii reacțiilor chimice eterogene. Printre acestea se numără: stările metastabile și instabile (cu referire specială la sticle) și termodinamica rațională, incluzînd viteza de încălzire. Tratarea diferitelor probleme se caracterizează printr-un înalt nivel teoretic, dublat de o expunere clară, ce sporește accesibilitatea. O parte importantă din lucrare este consacrată tehnicilor experimentale, în special, celor legate de măsurarea temperaturii.

Cartea a fost întocmită pe baza unei bogate bibliografii de specialitate, adusă la zi, din care nu lipsesc contribuțiile de înalt nivel ale autorului. Lucrări ale unor grupuri de cercetare din țara noastră sînt, de asemenea, menționate. Materialul este organizat potrivit următorului cuprins:

Capitolul 1. Introducere și observații preliminare asupra capitolelor următoare.

Capitolul 2. Caracterizarea și prepararea probelor din corpuri solide.

Capitolul 3. Aplicarea analizei termice în studiul comportării materialelor și substanțelor

Capitolul 4. Măsurarea calibrarea și reglarea temperaturii

Capitolul 5. Principii de termodinamică

Capitolul 6. Termodinamica echilibrelor de fază. Diagrame de fază

Capitolul 7. Teoria tranzițiilor de fază

Capitolul 8. Mecanismul și cinetica reacțiilor eterogene necatalizate

Capitolul 9. Cinetica proceselor în condiții neizoterme

Capitolul 10. Cinetica formării sticlelor în topituri călite

Capitolul 11. Calorimetrie. Determinarea modificărilor proprietăților termice

Capitolul 12. Teoria și practica analizei termice diferențiale

Capitolul 13. Măsurarea proprietăților netermice

Capitolul 14. Analiza matematică a curbelor și utilizarea calculatoarelor

Capitolul 15. Apendice

Cartea prezintă un deosebit interes științific pentru studenții și personalul didactic din facultățile cu profil chimic și metalurgic, precum și pentru cercetătorii din domeniul chimiei fizice a stării solide.

E. SEGAL

noutăţi pe meridiane

• conjunctură economică

Evoluţia preţului ţiţeiului

Conform unui studiu recent întocmit de Banca Mondială, preţul ţiţeiului va cunoaşte, pînă în anul 1995, o creştere de 20% faţă de preţul maxim atins în 1981, cu toate că, în anul 1995, ponderea ţiţeiului în consumul mondial de resurse energetice va fi de numai 35%, faţă de 45%, cît a fost în anul 1980.

În ultimii ani, în afara unor reduceri serioase a consumului de ţiţei în scopuri energetice, au avut loc şi modificări importante în ponderea pe care o ocupă diferiţi producători, în cadrul producţiei mondiale de ţiţei. Astfel, în anul 1983, producţia de ţiţei a Uniunii Sovietice a reprezentat 6% din producţia mondială, faţă de numai 5%, în anul 1976, iar producţia de ţiţei a Mexicului, care a reprezentat, în anul 1983, 9% din producţia mondială, a avut, în anul 1976, o producţie nesemnificativă. Într-o situaţie identică se află şi zăcămintele din Marea Nordului, a căror producţie a reprezentat, în 1983, tot 9% din producţia mondială, în timp ce, în anul 1976, această producţie era de importanţă minoră. Producţia celorlalte ţări nemembre ale OPEC, incluzînd, printre altele, şi S.U.A., a atins, în 1983, 9% faţă de numai 3%, în 1976.

Evoluţia preţului ţiţeiului furnizat de ţările membre ale OPEC, în dolari/baril, a fost următoarea:

1 ianuarie 1970	1,80	1 noiembrie 1979	24,00
15 februarie 1971	2,18	1 ianuarie 1980	26,00
20 ianuarie 1972	2,47	1 aprilie 1980	28,00
16 octombrie 1973	5,11	1 august 1980	30,00
1 ianuarie 1974	11,65	1 noiembrie 1980	32,00
1 iulie 1977	12,70	1 noiembrie 1981	34,00
1 aprilie 1979	14,54	14 martie 1983	29,00
1 iulie 1979	18,00		

Măsurile luate de ţările consumatoare de ţiţei de introducere a unui amplu program de economisire a hidrocarburilor, înlocuire a acestora în termocentrale cu cărbune sau cu alte resurse energetice mai ieftine, stagnarea generată de criza economiei mondiale, pentru a nu cita decît cîteva cauze, au dus la o supraproducţie de ţiţei în ţările membre OPEC şi la oferirea ţiţeiului la preţuri mai reduse (preţuri spot) pentru anumite loturi de ţiţei.

De aceea, cu prilejul sesiunii OPEC din martie 1983, odată cu reducerea preţului ţiţeiului, s-a trecut şi la o planificare maximală a extracţiei de ţiţei din partea ţărilor membre, şi anume, la o producţie maximă zilnică de 17,5 mil. barili, repartizată pe ţări producătoare, după cum urmează: Irak 1,3; Iran 2,2; Arabia Saudită 5,0; Kuwait 1,0; Indonezia 1,25; Algeria 0,75; Libia 1,0; Nigeria 1,3; Ecuador 0,2; Gabon 0,25; Quatar 0,3; Emiratele Arabe Unite 1,2; Venezuela 1,75.

Trebuie menţionat faptul că, deşi capacitatea totală de extracţie a ţărilor membre OPEC este de 32 mil. barili/zi, în decembrie 1982, producţia medie zilnică a fost de 13,9 mil. barili. În această conjunctură, la care se mai adaugă şi faptul că ţările nemembre OPEC au livrat pe piaţa capitalistă 20 mil. bari i/zi în ianuarie 1983, a determinat pe membrii OPEC să reducă preţu rile şi volumul producţiei. De altfel, după datele publicate de revista Chemische Industrie (10/1983), în anul 1983, preţurile spot au atins maximum 25 de dolari/baril. Reducerea preţurilor ţiţeiului în anul 1983 a creat dificultăţi economice importante în ţările membre OPEC, care sperau să obţină, în continuare, beneficii uriaşe, cu care să facă noi investiţii. În paralel, ţările mari consumatoare de ţiţei, tributare importului, au luat ample măsuri de economisire a acestuia şi de înlocuire a lui cu alte resurse energetice, stimulînd foarte puternic cercetările în acest domeniu. O confirmare deplină a măsurilor de economisire a hidrocarburilor pe plan mondial constă în faptul că, în anul 1982, producţia mondială de ţiţei a atins 52 mil. barili pe zi, cu 7% mai puţin decît în anul 1981, în care, de asemenea, a scăzut, în raport cu anul 1980 În ţările producătoare de ţiţei ce se extrage, în principal, pentru export, s-au efectuat, în ultimul timp, ample lucrări, foarte costisitoare, pentru montarea unor conducte de mare capacitate care să faciliteze transportul ţiţeiului, din bazinele petroliere, în porturi.

Astfel, în anul 1983, în Arabia Saudită, a fost dată în funcţiune o conductă de ţiţei, în lungime de 1200 km, care a costat 4,4 mrd., mărci vest-germane şi care leagă zăcămintele din estul ţării de portul Iambu din Marea Roşie, evitîndu-se pe această cale riscurile de transport din strîmtoarea Hormuz. În Algeria, s-a construit o conductă de 629 km lungime, care leagă zăcămintele de ţiţei din Sahara, cu porturile din nordul Algeriei. Această conductă, care a costat peste un miliard de dinari algerieni, are o capacitate de transport de 17,5 mil. t/an ţiţei brut.

În Panama, s-a construit, de asemenea, o conductă de 130 km, care transportă 800 000 barili de ţiţei zilnic, în porturile de pe coasta Oceanului Pacific.
Această conductă a costat 350 mil. dolari.

Irakul şi-a mărit capacitatea de transport a conductei ce deserveşte portul turcesc Iskendern, de pe coasta Mediteranei, de la 650 000, la 960 000 barili pe zi.

De asemenea, Irakul preconizează construirea pe teritoriul Arabiei Saudite şi în colaborare cu aceasta a unei conducte, care să permită transportul a 1,5 mil. barili de ţiţei zilnic la Marea Roşie.

Sudanul construieşte o conductă de 900 mile, în colaborare cu firma North American Standard Oil, care să lege zăcămintele de ţiţei din sudul ţării, cu porturile Mării Roşii. Această conductă, cu o capacitate de transport de 100 000 barili/zi, va costa circa 2,5 mrd. dolari.

Chem. Tech. 10/83; Hydroc. Proc. 10/1983

M.L.

Noi tendinţe de raţionalizare în industria chimică din ţările capitaliste

Dificultăţile prin care trece industria chimică vest-europeană se apreciază că, nu numai că nu pot fi depăşite în cea de-a doua jumătate a actualului deceniu, ci chiar se vor amplifica, drept urmare a apariţiei, în comerţul mondial, a unor importante cantităţi de produse ce vor fi oferite de ţările Orientului Mijlociu şi de Canada la preţuri de concurenţă, întrucît, în aceste ţări, costurile de fabricaţie sînt mai reduse, datorită costurilor foarte reduse ale materiilor prime de bază (ţiţeiul şi gazele naturale) şi ale energiei.

Conform aprecierilor făcute de un grup de experţi italieni, ţările vest-europene vor fi constrînse să-şi reducă capacitatea de producţie a etilenei, cu încă 3 mil. t/an, începînd din anul 1986, ca urmare a reducerii capacităţilor de producţie de polietilenă de joasă densitate, cu 25%, a policlorurii de vinil, cu 20%, şi a polietilenei de înaltă densitate, cu 27%, situaţie care este mult mai dificilă, din toate punctele de vedere, decît acţiunea de reducere din anii 1981—1982, care, şi ea, a avut implicaţii economice şi sociale.

În tabelul 1 se indică, pe ţări, capacităţile de producţie inchise în anii 1981—1982, atît în mii tone/an, cît şi în procente din capacităţile de producţie în funcţiune, în anul 1980, pentru cele mai reprezentative produse petrochimice.

Atît în valori absolute, cît şi în procente din capacităţile de producţie existente în anul 1980, cele mai mari capacităţi de producţie au fost închise în Italia, urmată, apoi, de R. F. Germania. Anglia se situează pe locul al treilea, iar Franţa pe locul al patrulea.

Tabelul 1

	Etilena		Polietilena de joasă densitate		Policlorură de vinil		Polietilenă de înaltă densitate	
	capacităţi închise	% din 1980	capacităţi închise	% din 1980	capacităţi închise	% din 1980	capacităţi închise	% din 1980
R.F. Germania	1100	24	260	20	270	19	100	11
Anglia	790	33	150	31	200	29	50	30
Franţa	535	19	220	20	220	20	120	31
Italia	1310	49	394	42	268	29	70	25
Olanda	435	16	100	14	0	0	0	0
Belgia	0	0	85	12	50	20	0	0

În Italia, în anii 1981—82, numai compania Enichimica a închis sau a oprit construcţia într-o fază foarte avansată a unor instalaţii cu o capacitate totală de producţie de circa 900 000 t/an etilenă, 600 000 t/an polimeri şi a mai multor sute de mii de tone de alte produse petrochimice, ca acrilonitrilul, cauciucul sintetic, hidrocarburi aromatice şi fibre poliesterice. Toate aceste măsuri au fost luate în cadrul unui amplu program de redresare a companiei, care şi-a propus să devină rentabilă, cel mai tîrziu în anul 1985.

În cadrul aceluiaşi program, se prevede, de asemenea, concentrarea producţiei la un număr limitat de instalaţii, la care să se reducă costurile de producţie, prin investiţii minime, axate pe îmbunătăţiri tehnologice. De asemenea, se preconizează modificarea profilului actual de producţie a companiei, pe de o parte pe linia realizării unor noi produse rentabile, iar pe de altă parte prin dezvoltarea activităţii de marketing şi pe restructurarea activităţii de cercetare-dezvoltare.

În anii viitori, compania intenţionează să facă noi restructurări axate, în principal, pe următoarele direcţii:

— menţinerea în funcţiune numai a acelor instalaţii care prezintă costuri minime şi permit realizarea de beneficii cu achiziţionarea acelor produse (fabricate înainte în propriile instalaţii) care, pe piaţă, au preţuri de livrare mai mici decît propriile costuri;

— realizarea unor tehnologii sau produse noi, cu o mare operativitate, care să permită o valorificare superioară a cheltuielilor de cercetare;

— extinderea activităţii transnaţionale, cel puţin la nivel european, pe linia cooperării, atît în ceea ce priveşte realizarea unor noi produse, cît şi importul de produse petrochimice din ţările ce vor oferi în următorii ani astfel de produse, în cantităţi mari şi la preţuri mai mici;

— extinderea preocupărilor în privinţa unor noi tehnologii şi produse, menite să reducă actuala poluare a mediului înconjurător.

În perioada 1975—1982, indicele mediu anual de creştere a preţurilor produselor chimice şi a preţurilor, în general, precum şi raportul dintre ele sînt redate în tabelul 2 în%.

În perspectiva imediată, nu se întrevede îmbunătăţirea acestei situaţii, întrucît pieţele europene se prevăd a fi invadate de mari cantităţi de produse petrochimice, din Orientul Mijlociu, la preţuri şi mai mici, situaţie în care raportul dintre indicele mediu al chimicalelor şi al produselor, în general, riscă să se înrăutăţească şi mai mult.

De altfel, din tabelul 2, rezultă că indicii medii anuali de preţuri ale produselor chimice în ţările vest-europene sînt mai mici decît indicii medii anuali de creştere a preţurilor, în general, şi a preţurilor materiilor prime, situaţie în care industria chimică trebuie să facă noi eforturi pentru realizarea unei noi generaţii de tehnologii, cu consumuri energetice şi de materii prime substanţial reduse.

În S.U.A., au loc importante mutaţii, atît în domeniul producţiei, cît şi al balanţei de export-import al produselor chimice şi, îndeosebi, al celor petrochimice, această ţară fiind, de asemenea, impusă şocului generat de noile instalaţii, ce se construiesc în ţările în curs de dezvoltare.

Tabelul 2

	Chimicale	Produse, în general	Indice
R. F. Germania	3,8	4,5	0,84
Anglia	11,6	13,6	0,85
Franţa	10,8	11,0	0,98
Italia	13,5	16,4	0,82
Benelux	6,3	7,6	0,83
Olanda	4,9	6,4	0,77

Astfel, în anii care urmează pînă la sfîrşitul acestui deceniu, exporturile de polietilenă de joasă densitate se va reduce, în timp ce importurile vor creşte. Reducerea exportului este determinată de noile capacităţi ce vor fi puse în funcţiune în ţările din Orientul Mijlociu şi Orientul Îndepărtat, iar importurile vor spori, din Canada, unde acest produs se poate obţine cu costuri mai mici. În aceste condiţii, se apreciază că, la nivelul anului 1990, se va crea, în comparaţie cu anul 1980, un excedent de capacităţi de 594 000 t, care reprezintă circa 11,6% din capacitatea de producţie actuală. În cazul stirenului, în aceeaşi perioadă, se întrevede o reducere a exportului, datorită noilor capacităţi de producţie ce se montează în ţările Orientului Îndepărtat. În paralel, se întrevede o creştere a importurilor de stiren, mai ieftin, din Canada şi America de Sud şi, eventual, chiar din Europa, situaţie în care, în anul 1990, se întrevede un excedent de capacităţi de producţie de circa 300 000 t, ceea ce reprezintă circa 7,7% din capacitatea de producţie actuală.

Într-o situaţie similară, se află şi etilenglicolul, a cărui export se va reduce, ca urmare a noilor capacităţi de producţie ce se pun în funcţiune în Arabia Saudită şi la Singapore, iar importurile din Canada vor spori, tot datorită preţurilor mai reduse, situaţie în care, la nivelul anului 1990, se creează un excedent de capacităţi, de circa 210 000 t, ceea ce reprezintă circa 7% din capacitatea de producţie actuală.

În cazul clorurii de vinil monomer, din motive similare, excedentul de capacităţi în S.U.A., în anul 1990, se prevede a atinge circa 182 000 t, respectiv, 4% din actuala capacitate a producţiei.

În S.U.A., în cadrul acţivităţii de raţionalizare a companiilor chimice şi petrochimice, se foloseşte un termen nou, şi anume, de transraţionalizare, care constă din înlocuirea unor instalaţii vechi, ineficiente, cu altele noi, mai eficiente. Astfel, în ultimii ani, în paralel cu dezafectarea unor instalaţii de polietilenă de joasă densitate, cu o capacitate totală de producţie de 1,7 mil. t/an, s-au construit şi pus în funcţiune alte noi instalaţii, cu o capacitate totală de producţie de 3 mil. t/an.

O primă acţiune de raţionalizare în industria petrochimică din S.U.A. a avut loc în anul 1979, cînd compania Dow a închis instalaţia de stiren de la Midland, iar compania Union

Carbide, o instalație similară, din Texas. Dar, în anul 1980, compania American Hoechst a pus în funcțiune noi instalații moderne, care au creat dificultăți celorlalți producători. În ceea ce privește etilenglicolul, în anul 1979, compania PPG a închis instalația de la Puerto Rico, iar compania Oxirane, pe cea de la Bayport.

În anul 1981, s-au închis alte instalații similare, în Louisiana și Puerto Rico, dar, între timp, companiile BASF, Dow, ICI și Du Pont au pus în funcțiune noi capacități, pe tehnologii îmbunătățite. Specialiștii apreciază ca reprezentativă situația etilenei, în care închiderile de instalații sînt grupate în următoarele două categorii: instalații închise definitiv, dacă ele nu au funcționat peste șase luni, și instalații închise temporar, dacă ele nu au funcționat sub șase luni, în cursul unui an. În tabelul 3, se enumeră instalațiile de etilenă închise definitiv.

Tabelul 3

Compania	Capacitate de producție, t/an	Amplasament
Arco	57 000	Wilmington
Cities Service	430 000	Lake Charles
Dow	180 000	Texas
Eastman Chemical	180 000	Texas
Gulf	102 000	Port Arthur
Philips	131 000	Texas
Puerto Rico Olefins	340 000	Peneulas
Texaco	88 000	Texas
Union Carbide	193 000	Taft
Union Carbide	72 000	Torrance

Din tabelul 3, rezultă că au fost închise, definitiv, instalații de piroliză, cu o capacitate totală de producție de 1 773 000 t etilenă/an, ceea ce reprezintă aproximativ 10% din capacitatea totală de etilenă existentă în S.U.A., în anul 1981.

Capacitatea totală de producție a instalațiilor de piroliză închise temporar în S.U.A. (fără a le include pe cele în curs de realizare, ale căror investiții au fost oprite) este de 2 879 000 t/an, ceea ce reprezintă încă 16,5% din capacitatea totală instalată, existentă în S.U.A., în anul 1981, situație în care, în anul 1983, capacitățile închise reprezintă peste 25% din cele existente. Întrucît personalul ce deservește aceste instalații este, practic, concediat, iar la închiderea lor (chiar temporară, ca intenție), nu se știe, cu exactitate, dacă și cînd vor fi repuse în funcțiune, la o eventuală repunere în funcțiune se întîmpină dificultăți, în legătură cu găsirea unor operatori specializați, situație ce întîrzie această acțiune. Este de menționat faptul că, printre instalațiile închise temporar, figurează instalații noi, de capacități mari, ca, de exemplu, o instalație a companiei Arco, cu o capacitate de producție de 590 000 t/an, o instalație Shell, cu o capacitate de producție de 544 000 t/an și o instalație Amoco, cu o capacitate de 453 000 t/an etilenă, pentru a nu menționa decît cîteva aspecte, ce demonstrează gravitatea situației prin care trece industria petrochimică din S.U.A.

În Japonia, unde nu s-au impus restricții în legătură cu exportul de produse petrochimice, are loc, de asemenea, un amplu program de raționalizare a producției, bazat pe principiul eficienței, subvențiile din partea guvernului fiind extrem de limitate. În cadrul acestui program, se urmărește reducerea capacităților de producție excedentare, pe principiul eficienței, în funcțiune menținîndu-se numai acelea care prezintă cea mai mare eficiență și la care costurile nu depășesc prețurile pieței la aceleași produse, în eventualitatea că s-ar importa. Pe linia exportului, se preconizează organizarea unor companii de comerț, care să asigure, în condiții eficiente, exportul, preluînd produsele de la mai mulți producători.

Prin concentrarea producției și a exportului și prin reorganizarea transportului produselor, în vederea obținerii unor costuri minime, se apreciază că datorită eforturilor depuse. industria petrochimică japoneză se va redresa, în următorii ani, În cadrul acestei acțiuni ample, se apreciază că un aport important va fi adus de industria electronică, care va realiza echipamente noi, pentru operarea în condiții optime a instalațiilor existente, precum și de activitatea de cercetare din industria petrochimică, care va elabora tehnologii noi, cu costuri mai reduse, precum și produse noi, care, prin eficiența lor, să contribuie la creșterea eficienței întregului sector. Urmează ca viitorul să confirme aceste deziderate.

ECN nr. 1105/1983

M.L.

Unele tendințe în consumul de îngrășăminte fosfatice

După reducerile de consum înregistrate, pe plan mondial, în ultimii doi ani, în anul acesta se manifestă o ușoară tendință de redresare, care, după părerea specialiștilor, se va menține cel puțin pînă la sfîrșitul actualului deceniu.

Din datele statistice publicate, rezultă că, în anul agricol 1981/82, consumul mondial de îngrășăminte fosfatice a atins 30,9 mil. t. P_2O_5, care reprezintă un echivalent de fosfați naturali de circa 106 mil. t roci fosfatice (cu un conținut mediu de 32% P_2O_5). În perspectivă, ținînd seama de estimările privind creșterea consumului mondial de îngrășăminte fosfatice, cu un indice mediu anual de 4%, și de pierderi de circa 10% în manipulări, se estimează că, la nivelul anului 1989/1990, consumul mondial de roci fosfatice pentru producția de îngrășăminte chimice va atinge circa 141 mil. t roci fosfatice.

Dacă la acestea se mai adaugă și consumul de fosfați destinați fabricării altor produse, în afară de îngrășăminte, consumul total mondial de roci fosfatice se apreciază că va atinge, în anul 1989/1990, circa 172 mil. t.

Pe baza proiectelor de deschidere de noi exploatări de roci fosfatice, prevăzute a se realiza pînă la sfîrșitul actualului deceniu, capacitatea mondială de exploatare a rocilor fosfatice se prevede a crește, de la circa 172 mil. t/an, cît este în prezent, la circa 219 mil. t, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, cînd indicele de utilizare a acestei capacități nu va depăși 78%, față de 80%, cît era în anul 1981/82.

Trebuie menționat, însă, faptul că indicele de utilizare de 80% s-a obținut ca urmare a neincluderii a numeroase cariere închise din lipsă de desfacere. Astfel, numai în S.U.A., în anul 1983, cariere de roci fosfatice, cu o capacitate de extracție de peste 13 mil. t/an, au fost temporar închise și acesta nu este un caz izolat.

Pînă la sfîrșitul acestui deceniu, specialiștii apreciază că prețul rocilor fosfatice se va stabiliza după ce, timp de zece ani, a cunoscut variații foarte mari.

Oricum, în anul acesta, prețurile rocilor fosfatice au crescut, în medie, cu circa 5 dolari/t, apropiindu-se de prețurile anului 1982, dar rămînînd, totuși, cu 5—6 dolari/t sub nivelul prețurilor din anul 1981.

În ceea ce privește evoluția producției mondiale de îngrășăminte fosfatice din ultimii ani, aceasta s-a manifestat diferit în țările industrializate, față de țările în curs de dezvoltare. În aceste din urmă țări, așa cum era și normal, în ultimii ani, s-a manifestat o tendință de creștere a producției, ca urmare a necesității de a acoperi, prin mijloace proprii, în cît mai mare măsură nevoile interne de îngrășăminte, reducînd, importul acestora, în timp ce în țările industrializate s-a manifestat atît datorită recesiunii mondiale cît și datorită reducerii continue a exportului către țările în curs de dezvoltare, o tendință de reducere a producției, așa cum rezultă și din tabelul 4, în care se indică evoluția producției de acid fosforic, exprimată în mii tone P_2O_5, în perioada 1979—1982, în diverse zone.

Scăderea producției de acid fosforic din Asia se datorește, în principal, faptului că, în cifrele menționate, este inclusă și Japonia, care și-a restrîns producția de îngrășăminte fosfatice.

Tabelul 4

	1979	1980	1981	1982
Europa de Vest	3 553	3 544	3 390	3 296
America de Nord	9 399	10 098	8 960	7 674
Africa	1 780	2 053	2 188	2 466
America Latină	503	613	721	771
Asia	1 617	1 480	1 358	1 331

Conform unui studiu întocmit de compania British Sulphur Corp., cu privire la evoluţia producţiei de acid fosforic şi, respectiv, de îngrăşăminte fosfatice, în zonele citate pînă la sfîrşitul actualului deceniu, rezultă conform tabelului 5, aceeaşi tendinţă, valorile indicate reprezentînd mii t P_2O_5:

Tabelul 5

	1983	1985	1987	1990
Europa de Vest	3 370	3 380	3 380	3 380
America de Nord	9 870	9 870	10 100	10 100
Africa	2 670	3 020	3 680	4 130
America Latină	835	1 100	1 240	1 360
Asia	1 780	2 095	2 470	2 800

Din examinarea acestor date, rezultă că, în perioada 1983—1990, în ţările în curs de dezvoltare, producţia de acid fosforic va cunoaşte o creştere de circa 57%, în timp ce în ţările dezvoltate, în aceeaşi perioadă, producţia de acid fosforic va creşte cu numai 3,3%.

Exemplele de noi instalaţii în ţările în curs de dezvoltare sînt numeroase. Astfel, în India, la sfîrşitul anului 1983, s-a dat publicităţii un amplu program de dezvoltare a producţiei de superfosfat.

În cadrul acestui program, numai un singur grup industrial îşi măreşte capacitatea de producţie a superfosfatului, pe trei amplasamente, şi anume, Khardah, unde uzina existentă îşi dublează capacitatea de 140 000 t/an, în acest an, la Majarmara şi la Haryana.

O altă companie a pus în funcţiune, în 1983, o nouă instalaţie de superfosfat, iar a doua, cu o capacitate de producţie de 200 t/zi, amplasată la Bhatinda, va fi pusă în funcţiune în anul acesta.

O altă instalaţie, cu o capacitate de 200 t/zi superfosfat, amplasată la Barnala, va fi pusă în funcţiune în acest an, odată cu o instalaţie de acid sulfuric, iar la Visakhagatnam, tot în 1984, o altă companie pune în funcţiune o nouă instalaţie, cu o capacitate de producţie de 40 000 t/an.

În Pakistan, ca urmare a descoperirii unor noi zăcăminte de roci fosfatice, pînă în anul 1988, se vor deschide noi mine, cu o capacitate de producţie de 200 000 t/an, în paralel cu construcţia unor noi instalaţii de acid fosforic şi nitrofosfaţi. La minele existente din zona Kakul, se măreşte şi se modernizează capacităţile de producţie existente, pentru ca actualele instalaţii de superfosfaţi să fie aprovizionate cu roci din producţie proprie, renunţîndu-se la importul a circa 67 000 t roci anual.

Compania pakistaneză Pan-Ilamic Chemical preconizează construirea, în apropiere de Karaci, a unui complex de îngrăşăminte complexe, cu o capacitate de producţie de 2500 t/zi fosfat de amoniu, precum şi a instalaţiilor aferente de acid sulfuric şi fosforic.

Un alt grup se construieşte la Thatta: o instalaţie de 1 000 t/zi fosfat de amoniu, în valoare de 180 mil. $, ce va fi pusă în funcţiune pînă în anul 1986, dată pînă la care se mai preconizează construcţia unei alte instalaţii similare.

În Shri Lanka, a început construirea unui complex de îngrăşăminte fosfatice, ce va fi pus în funcţiune în 1987, la o capacitate de producţie de 585 000 t/an.

În Thailanda, se preconizează construirea unui mare complex de îngrăşăminte chimice, care va cuprinde instalaţii de amoniac, uree, acid sulfuric, acid fosforic, fosfat monoamonic pulbere, fosfat mono-şi diamonic granulat în îngrăşăminte complexe pe bază de uree. Capacitatea totală de producţie de îngrăşăminte a acestui complex va atinge 1,3 mil. t/an. Valoarea acestui complex este estimată la circa 770 mil. $, punerea lui în funcţiune, la capacitatea finală, fiind prevăzută pentru anul 1987. Acest complex va folosi roci fosfatice indigene.

În Tunisia, la Skhira, se construieşte o instalaţie de acid sulfuric de 1750 t/zi, pe tehnologia Monsanto, două instalaţii de acid fosforic, cu cîte o capacitate de producţie de 550 t/zi acid fosforic, pe tehnologie Siape, şi o instalaţie de acid superfosforic, cu o capacitate de producţie de 1 000 t/zi, pe tehnologie Swenson.

În Libia, în cadrul marelui complex de îngrăşăminte chimice de la Sirta, care se apreciază că va costa peste 1 mrd. dolari, are în profil două instalaţii de amoniac şi una de uree, mai multe instalaţii pentru producerea sulfatului de amoniu, cu o capacitate de producţie de cîte 300 t/zi, fiecare, două instalaţii pentru producerea de îngrăşăminte complexe, cu o capacitate de producţie de 500 t/zi fiecare, şi o instalaţie de 500 t/zi acid sulfuric.

Din exemplele prezentate se confirmă, o dată în plus, că în anii imediat următori, ca şi în industria petrochimică, de altfel, va avea loc o amplă deplasare a capacităţilor de producţie, din ţările industrializate deţinătoare de tehnologii, dar lipsite de zăcăminte de materii prime, spre ţările în curs de dezvoltare, deţinătoare de materii prime.

În afara faptului că, în noile condiţii, îngrăşămintele fosfatice vor reveni ţărilor în curs de dezvoltare la costuri mult mai mici, datorită eliminării transportului de roci fosfatice, de la ţările producătoare, la cele industrializate care le prelucrează, se elimină şi transportul îngrăşămintelor, de la producători la consumatori, eliminîndu-se, de fapt, importul acestora.

Phosph & Potas. 128/1983

M.L.

Evoluţia indicilor de preţuri ale investiţiilor din industria chimică vest-europeană

Conform datelor publicate în R. F. Germania, cu privire la indicii de preţuri pentru investiţiile din industria chimică, dacă se ia ca bază nivelul preţurilor din anul 1976 = 100, în anul 1982, indicele mediu de preţuri ale investiţiilor pentru industria chimică a atins 144,5 iar, la începutul celui de-al doilea semestru al anului 1983, 144,6.

Aceşti indici, defalcaţi pe categorii de obiecte şi lucrări prezintă, folosind aceeaşi bază, următoarea evoluţie:

Tabelul 1

	1982	iulie 1983
Aparate şi maşini	143,8	147,0
Conducte şi armături	140,6	149,0
Aparate de măsură şi control	134,1	139,1
Izolaţii şi vopsitorie	140,7	144,4
Construcţii	142,0	144,4
Instalaţii electrice	133,8	138,5
Cost proiectare	138,6	140,7

Pentru formarea unei imagini mai clare asupra dimensiunilor reale ale acestor indici, în tabelul 2 se prezintă indicii de prețuri pentru industria chimică, în R. F. Germania, în anii 1981, 1982 și 1983, în comparație cu anul 1980 = 100.

Tabelul 2

	1981	1982	1983
Total produse chimice	106,8	113,6	113,4
din care:			
— produse anorganice	109,3	121,5	120,4
— produse organice	114,0	119,1	112,3
Produse chimice speciale:			
— produse chimice intermediare	103,6	112,2	112,9
— produse finite	104,5	108,3	112,8

Din examinarea acestor indici de prețuri, rezultă, în mod evident, că, în timp ce, în domeniul investițiilor, indicii de prețuri au crescut, în anul 1983, în comparație cu anul 1982, sau s-au menținut la același nivel, la produsele chimice de mare tonaj, nivelul prețurilor din anul 1983 a fost sub cel atins în anul 1982 (cînd au crescut sensibil, față de 1981), singurele produse la care s-au semnalat, în anul 1983, ușoare creșteri de prețuri, fiind produsele chimice speciale, a căror pondere, nefiind foarte mare, pe ansamblul industriei chimice, nivelul prețurilor, în anul 1983, nu l-a atins pe cel din 1982.

O primă cauză care a generat această situație este excedentul de capacități de producție din industria chimică de bază. Același excedent de capacități de producție în care se află, de altfel, întreaga industrie chimică din țările vest-europene este și principala cauză care a încetinit mult și, în multe cazuri, a oprit complet ritmul investițiilor.

Chem. Ind, 11/1983

M.L.

• tehnico-științifice

Tendința de extindere a utilizării enzimelor

Necesitatea valorificării superioare a resurselor vegetale, pe de o parte, și necesitatea realizării unor tehnologii noi, care să consume cît mai puțină energie pe unitatea de produs finit, pe de altă parte, au generat ample cercetări în domeniul catalizatorilor, în vederea găsirii unor noi tipuri, care să asigure o selectivitate cît mai mare pentru reacția dorită și un consum energetic cît mai mic. Dintre toate grupele de catalizatori, biocatalizatorii (enzimele) cunosc cea mai rapidă dezvoltare, tocmai pentru că corespund cel mai bine obiectivelor urmărite.

Producția mondială de enzime, care se apreciază că a atins, în anul 1979, circa 300 mil. $, crește, continuu, astfel încît, la nivelul anului 1985, se consideră că va depăși 500 mil. $, utilizarea lor extinzîndu-se, atît în industria alimentară, cît și în domeniul diagnosticelor, al fabricării de noi medicamente, în epurarea apelor reziduale, în industria textilă și a tăbăcăriei, precum și în industria detergenților.

În industria alimentară, în prezent, se folosesc, pe scară largă, următoarele enzime: amilaza (în industria berii), celulaza și hemicelulaza (în prelucrarea fibrelor vegetale), izomeraza glucozei (la fabricarea siropurilor de glucoză-fructoză), oxidaza glucozei (la eliminarea glucozei și, respectiv, a oxigenului), invertaza (la inversiunea zahărului și la modificarea consistenței înghețatei), catalaza (la conservarea laptelui, lactaza (la prepararea laptelui pentru cei ce nu tolerează lactoza, precum și la modificări ale consistenței înghețatei), lipaza (la fabricarea brînzeturilor, la prepararea acizilor grași și la prelucrarea semințelor de cacao), pectinaza (în industria berii și a vinului) și proteinaza (în industria berii și la prepararea hidrolizatelor de soia).

În industria detergenților, se utilizează, în prezent, amestecuri de enzime rezistente la *p*H--uri ridicate (9,5) și la temperaturi de pînă la 90°C, care măresc considerabil puterea de spălare a acestora, reducîndu-se, în consecință, consumul de produse petrochimice.

Enzimele vor fi utilizate, în cantități din ce în ce mai mari, în noile generații de tehnologii, pentru valorificarea biomasei, pe linia alcoolului etilic sau butilic, ca adaos în benzinele auto. Pe această linie, se preconizează obținerea acestora din celuloză, prin hidroliza acesteia cu ajutorul celulazei, în locul amidonului, întrucît, în biomasă, celuloza este mult mai abundentă decît amidonul sau glucoza.

Un mare număr de enzime a început să fie folosit în analizele biochimice și în diagnostice, urmașa activitate de cercetare pe linia mutațiilor genetice desfășurîndu-se în mare parte și în vederea obținerii unor enzime date, de la alte organisme vii decît cele ce le produc în natură, în vederea extracției și a separării lor, în condiții de eficiență superioară.

Chem. Ind. 11/1983

M.L.

Tendințe actuale de chimizare a cărbunilor

În ultimii zece ani, de cînd prețul țițeiului a crescut de peste zece ori, intensificînd efectele socio-economice ale crizei economice mondiale, activitatea de cercetare și dezvoltare pe linia chimizării cărbunilor a căpătat noi dimensiuni, în vederea înlocuirii hidrocarburilor cu alte resurse naturale de carbon, pentru industria chimică organică.

Printre acestea, resursa cu cele mai mari rezerve o constituie cărbunele, așa încît, în activitatea de chimizare a cărbunilor s-a depus un efort uriaș pentru obținerea de etilenă, metanol și alte materii prime de bază, ce pot și trebuie, în final, să le înlocuiască pe cele ce se obțin, în prezent, prin prelucrarea țițeiului.

În prezent, se poate afirma că obținerea etilenei prin intermediul lichefierii cărbunilor este posibilă, deși noile tehnologii necesare obținerii etilenei, pe această cale, nu au fost încă experimentate pe scară industrială.

În schimb, obținerea metanolului din cărbuni și a unei serii de derivați ai acestuia, ce se obțineau pînă acum din etilenă, a devenit o realitate industrială Acestea au fost concluziile ce s-au desprins din referatele prezentate la cel de al 11-lea Congres mondial al petrolului, care a avut loc la Londra, în toamna anului 1983.

Cu același prilej, s-au trecut în revistă procedeele de lichefiere a cărbunilor, în vederea obținerii benzinei. Din analiza făcută, a rezultat că, deși unele procedee mai necesită, pentru anumite faze, studii și cercetări, obținerea benzinei prin lichefierea cărbunilor este similară cu cea prin cracarea uleiurilor grele, însă are loc în condiții mai severe de lucru. În ceea ce privește fabricarea motorinei, este necesară hidrogenarea cumpușilor aromatici, de asemenea în condiții severe.

Pe linia gazeificării cărbunilor, procedeele sînt într-un stadiu mult mai avansat, obținerea gazului de sinteză din cărbuni fiind o metodă curentă, iar transformarea acestuia în benzină sau motorină cu ajutorul sintezei Fischer-

Tropsch fiind, de asemenea, o metodă la care există experiență industrială. Experiență industrială există și în sinteza metanolului prin gazeificarea cărbunilor.

În ceea ce privește utilizarea industrială a sintezei Fischer-Tropsch, trebuie subliniat faptul că aceasta s-a folosit în două variante diferite, și anume:

— sinteza în pat fix, pusă la punct de către companiile vest-germane Ruhrchemie și Lurgi și care folosește un reactor multitubular, un catalizator pe bază de fier precipitat, temperaturi între 220 și 240°C, presiunea de 22 at și un raport hidrogen: oxid de carbon de 1,7;

— procedeul Synthol, pus la punct de companiile Sasol și Kellogg, care folosește un reactor cu pat antrenat, temperaturi între 320 și 340°C, presiunea de lucru de 22 at, un raport hidrogen: oxid de carbon de 3 și un catalizator pe bază de fier, obținut prin topire și care este mai scump.

Pentru sinteza metanolului, se folosesc reactoare multitubulare și catalizatori foarte activi, pe bază de cupru.

Procedeul Mobil, care folosește un nou tip de catalizator zeolitic, permite obținerea, în funcție de condițiile de lucru folosite, de olefine sau de aromatice. Din analiza comparativă a procedeelor, rezultă că, în general, procedeele de lichefiere directă au randamente mai bune decît cele bazate pe gazeificare și sinteză, precum și că procedeele de gazeificare la presiuni ridicate au randamente mai bune decît cele de gazeificare la presiunea atmosferică.

În ceea ce privește calitatea produselor finite, benzinele obținute prin sinteza Fischer-Tropsch corespund tipului regular, în timp ce cele obținute prin lichefiere directă, sau prin lichefiere indirectă, folosind pentru sinteză procedeul Mobil, corespund tipului premium. Din punctul de vedere al industrializării, atît procedeul de lichefiere directă, cît și cele de lichefiere indirectă (gazeificare + sinteză Fischer-Tropsch) sînt, în prezent, industrializabile. Procedeele de lichefiere indirectă, deși au costuri mai mari, permit utilizarea oricărui tip de cărbune, în timp ce cele de lichefiere directă au costuri mai mici dar necesită numai cărbuni de calitate superioară. În ceea ce privește obținerea etilenei, aceasta poate fi produsă fie prin lichefiere indirectă, fie prin lichefiere directă. Un catalizator Fischer-Tropsch modificat permite obținerea de olefine C2—C4, cu un randament de pînă la 65%, dar, pînă în prezent, viața acestui catalizator nu este satisfăcătoare. De aceea, în prezent, se încearcă noi tipuri de catalizatori ca, de exemplu, zeoliți modificați cu acid fosforic, zeoliți cu mangan etc. O problemă încă nerezolvată satisfăcător o constituie conversia metanolului la etanol, datorită randamentului și a selectivității. De aceea, în această direcție se desfășoară ample cercetări. Trecerea etanolului la etilenă, în schimb, se desfășoară cu randamente și selectivități mari.

O materie primă valoroasă pentru obținerea etilenei prin cracare cu vapori de apă o constituie fracțiunea mijlocie de uleiuri, ce rezultă la lichefierea directă a cărbunilor. Din cercetările făcute, a rezultat că randamentul în olefine crește odată cu concentrația în compuși bogați în hidrogen, așa încît se studiază modificarea condițiilor de cracare, atît la uleiurile provenite din lichefierea cărbunilor, cît și la cele provenite din prelucrarea țițeiului.

Realizări importante s-au obținut pe linia înlocuirii etilenei cu metanol, pentru o serie de sinteze chimice. Astfel, etilenglicolul poate fi fabricat din formaldehidă și gaz de sinteză, direct din gaz de sinteză în cataliză omogenă, în prezența carbonilului de rodiu, sau din metanol și gaz de sinteză, folosind paladiul drept catalizator.

Alte procedee noi sînt obținerea anhidridei acetice și a acetatului de vinil din metanol și gaze de sinteză, precum și obținerea stirenului din toluen și metanol, folosind, drept catalizatori, zeoliți modificați.

Întrucît și acetilena poate înlocui etilena într-o serie întreagă de sinteze chimice, s-a pus problema obținerii acetilenei din cărbuni. Din cercetările făcute în acest domeniu de către companiile Avco, Bergbau Forschung și Chemische Werke Hüls, a rezultat că acetilena poate fi obținută prin piroliza cărbunelui, cu ajutorul unui jet de plasmă, cu un randament de 45—50%, dar procedeul nu este eficient din punct de vedere economic, datorită faptului că implică un mare consum de energie la obținerea plasmei, așa încît nu poate fi industrializat.

O altă cale de chimizare a cărbunilor constă din hidropiroliza acestora, procedeu ce permite obținerea în paralel cu unele produse valoroase și a cocsului, care poate fi utilizat la fabricarea gazului de sinteză, din care se poate obține hidrogenul necesar procesului de hidropiroliză.

Din acest proces, se pot obține cantități importante de hidrocarburi aromatice (benzen, toluen și xileni) prin hidrogenarea structurilor aromatice policiclice ale cărbunilor.

În tabelul 1 se indică principalele procedee de obținere a combustibililor lichizi pentru motoare, prin chimizarea cărbunilor, precum și randamentele obținute. Trebuie însă precizat că aceste randamente reprezintă raportul dintre puterea calorifică a produselor rezultate din proces și cea introdusă, prin cărbune, în proces.

Din tabelul 1, rezultă că, cu o singură excepție (procedeul de lichefiere directă), toate procedeele de obținere a combustibililor lichizi din cărbuni prezintă randamente de sub 50%. În aceste condiții, la care se adaugă și dezavantajul investițiilor uriașe în sectorul carbochimic și în cel al exploatării și al transportului cărbunelui, este evident faptul că dezvoltarea carbochimiei este condiționată numai de eficiența economică pe care o prezintă, în comparație cu industria petrochimică.

În măsura în care benzina sau motorina obținută din cărbune nu va costa mai scump decît prețurile de achiziție a produselor petroliere respective (și acest lucru este valabil și pentru etilenă și derivații acesteia), industria carbochimică va cunoaște un ritm accelerat de dezvoltare, în deceniile următoare. În caz contrar, noile tehnologii de chimizare a cărbunelui se vor industrializa într-un ritm mai lent, principalul factor de promovare a gazeificării cărbunelui fiind restricțiile impuse de prevenirea poluării mediului înconjurător din centrele aglomerate, ca urmare a bioxidului de sulf, a prafului și a cenușii rezultate din arderea directă a cărbunelui, care determină înlocuirea acestuia cu gaze de sinteză sau gaze naturale substituite.

ECN 1099/1983

M.L

Tendințe actuale în producția de zeoliți

Ca urmare a tendințelor de restrîngere a utilizării fosfaților în detergenți, în țările industrializate, unde consumul acestora a crescut simțitor, în ultimii ani, fosfații au început să fie înlocuiți cu zeoliți, așa încît producția acestora

Tabelul 1

Procedeul	Produsul	Randament
Procedeul german de lichefiere directă	benzină premium	0,55—0,57
Procedeul Lurgi de lichefiere indirectă cu gazeificare sub presiune în pat fix	metanol	0,49
Procedeul Koppers Totzek de lichefiere indirectă cu gazeificare în pat antrenat	metanol	0,37
Procedeul Texaco de lichefiere indirectă cu gazeificare sub presiune	metanol	0,43
Procedeul Lurgi, cuplat cu procedeul Mobil	benzină premium	0,44
Procedeul Lurgi, cuplat cu sinteza Fischer-Tropsch în pat fix	benzină regular	0,38
Procedeul Lurgi, cuplat cu sinteza Fischer—Tropsch pentru motorină	motorină	0,44

a crescut cantitativ și s-a diversificat, din punct de vedere calitativ.
În timp ce, cu numai cîțiva ani în urmă, s-a trecut la o înlocuire parțială a fosfaților cu zeoliți, în prezent, pe piața vest-germană, compania Henkel a lansat un detergent lipsit complet de fosfați și în care aceștia au fost înlocuiți cu un amestec de zeoliți și nitrilotriacetat.
Noul produs, comercializat sub denumirea de Prodixan, a fost testat și din punct de vedere ecologic, considerîndu-se a fi satisfăcător.
Cu toate acestea, specialiștii apreciază că autoritățile vest-germane vor emite o reglementare, cu privire la limitarea cantităților de nitrilotriacetat ce pot fi utilizate ca adaos la detergenți.
O altă utilizare importantă a zeoliților, care cîștigă tot mai mult teren, este aceea de adsorbanți, între cele două panouri de sticlă ale geamurilor duble. În Anglia și în S.U.A., în acest scop, se folosesc zeoliți cu porii mari (circa 10Å), deoarece etanșarea celor două panouri de sticlă în rama geamurilor se face cu agenți de etanșare cu solvenți, în timp ce în restul țărilor vest-europene, unde nu se folosesc agenți de etanșare cu solvenți, se utilizează, ca materiale adsorbante, zeoliți cu pori mici (3—4 Å), consumul total anual de zeoliți, ca materiale adsorbante, în țările vest-europene, fiind estimat la 12 000—15 000 t.
Extinderea utilizării geamurilor duble a fost foarte rapidă, în ultimii ani, întrucît acestea, în afara unei izolații termice superioare, conferă și o izolație fonică, net îmbunătățită. Pentru îmbunătățirea, în continuare, a proprietăților termo- și fonoizolatoare, spațiul dintre cele două panouri se umple cu argon sau cu hexafluorură de sulf, în locul aerului.
Un alt treilea domeniu de utilizare, în care zeoliții au cunoscut o creștere importantă, în ultimii ani, este cel al catalizatorilor de cracare în pat fluidizat. Aceasta se datorește faptului că, începînd din anul 1977, odată cu reducerea volumului de țiței supus prelucrării, au crescut cerințele în produse albe, așa încît cantitățile de fracțiuni grele destinate cracării au crescut. Această situație a generat necesitatea realizării unor noi catalizatori pentru cracare, care să fie mai rezistenți decît cei folosiți pînă atunci la acțiunea sulfului, a azotului, sau a metalelor grele.
Un al patrulea domeniu de utilizare, de data aceasta de perspectivă, îl constituie depozitarea energiei cu ajutorul zeoliților. Compania Degussa a construit o instalație prototip, pentru depozitarea a 300 kWh de energie și cu o capacitate de încălzire de 0—30 kW, echipată cu un rezervor umplut cu 800 kg zeoliți speciali, care se apreciază că sînt suficienți pentru o casă familială bine izolată. Dacă sistemul funcționează ca o pompă de căldură prin adsorbție, capacitatea de depozitare crește cu 30%. Oricum, instalația descrisă este suficientă pentru menținerea caldă a locuinței, timp de o săptămînă, reîncărcarea instalației cu energia electrică făcîndu-se noaptea.

ECN 1061/1983

M.L.

Noi tehnologii

Cu prilejul expoziției internaționale de utilaje chimice și procedee „Interchimie" '83, ce a avut loc la Paris, în luna decembrie 1983, Compania Rhône — Poulenc, care este o veche și importantă producătoare de metionină de uz furajer, a dat publicității noul său procedeu simplificat de obținere a acestui aminoacid esențial.

Este de menționat faptul că metionina este necesară și folosită ca adaos nutritiv la creșterea animalelor și a păsărilor, cantitățile de metionină naturală ce se găsesc în făina de pește și în soia devenind, de mulți ani, insuficientă.

Din acest motiv creșterea producției de metionină de sinteză a cunoscut un ritm spectaculos, pe plan mondial, producția de metionină furajeră (racemică) crescînd, de la 2 000 t, în anul 1960, la peste 100 000 t, în anul 1983. Noul procedeu de producere a metioninei este aplicat industrial într-o instalație amplasată la Les Roches de Condrien, în apropiere de Lyon. El constă din condensarea metilmercaptanului cu acroleină cu formare de metiltiopropionaldehidă, care este apoi trecut în metionină. Inițial, pe această platformă se fabrica numai metilmercaptanul, prin condensarea metanolului cu hidrogen sulfurat, acroleina necesară metiltiopropionaldehidei fiind procurată de pe piață.

În anul 1981, odată cu creșterea producției de metionină, compania a construit o instalație proprie de acroleină, ce se obține prin oxidarea propilenei. Trebuie menționat faptul că acroleina este foarte toxică, agresivă și ușor inflamabilă, așa încît ridică probleme considerabile, privind securitatea muncii, depozitarea și prevenirea poluării mediului înconjurător.

Datorită tuturor acestor neajunsuri, s-a ajuns la noul procedeu, în care acroleina nu este izolată ci, pe măsură ce se formează, se condensează cu metilmercaptanul, cu formarea metiltiopropionaldehidei. Ca efect secundar pozitiv al acestei integrări, acidul acrilic, care rezultă ca produs secundar la fabricarea acroleinei prin oxidarea propilenei în procedeele convenționale, nu se mai aruncă, ci se recuperează, situație în care se economisește, la nivelul producției de acroleină realizat în instalația amintită, echivalentul de energie a 10 000 t/an țiței, căldura de reacție fiind valorificată sub formă de abur de înaltă presiune.

Ca urmare, gazele rezultate din reactorul de acroleină, conținînd acroleină, acid acrilic, propilenă nereacționată, azot și vapori de apă, după recuperarea căldurii, sînt introduse într-un turn de spălare, în care, cu ajutorul unui solvent special, are loc separarea acidului acrilic de restul componentelor. Soluția de acid acrilic este supusă unei distilări în vid, pentru separarea solventului, care se recirculă, de acidul acrilic. Produsele secundare ce se separă în timpul acestei distilări, conținînd fracțiuni acide, sînt incinerate.
Vaporii de acroleină, împreună cu celelalte impurități rezultate de la coloana de separare a acidului acrilic, sînt răcite, pentru condensarea acroleinei. Condensul este spălat cu o soluție de sodă și, apoi, supus distilării. Vaporii de acroleină rezultați sînt lipsiți de apă și de impurități mai grele, dar conțin urme de propilenă nereacționată și de azot, din aerul folosit la oxidarea propilenei. Acești vapori sînt introduși în reactorul de metiltiopropilenaldehidă, în care reacționează cu metilmercaptanul, cu formarea metilpropilenaldehidei, cu un randament de 95%.
Temperatura în reactor, care este de tip fascicul tubular, se menține constantă, cu ajutorul unui circuit de săruri topite. Metiltiopropionaldehida brută este supusă distilării pentru purificare, iar gazele rezultate (un amestec de propilenă și azot) sînt incinerate, cu recuperarea căldurii.
Primele încercări privind noul procedeu au început în anul 1974.
În anul 1979, a început construcția instalației industriale care, după doi ani, a fost pusă în funcțiune la parametrii proiectați.

Pe linia reducerii consumurilor energetice, ca efect al creșterii prețului acestor resurse, se înregistrează, mereu, noi progrese. Deși afirmația că o instalație de acid sulfuric este, în primul rînd, o instalație energetică, în care acidul sulfuric este un produs secundar, este de mult cunoscută, abia în ultimii ani a început să i se dea importanța cuvenită, în toate țările, producătorii de acid sulfuric depunînd eforturi deosebite pentru recuperarea tuturor căldurilor reziduale, cu un randament cît mai bun, respectiv, cu pierderi cît mai mici în mediul înconjurător.

În cadrul instalațiilor integrate pentru fabricarea îngrășămintelor fosfatice, căldura reziduală de la fabricarea acidului sulfuric este recuperată, de mulți ani, sub formă de abur, care este utilizat la concentrarea acidului fosforic prin evaporare. Acum însă, în plină criză energetică mondială, optica recuperării energiei termice s-a modificat, în sensul că nu se urmărește numai obținerea aburului necesar concentrării acidului fosforic, ci și a aburului supraîncălzit, pentru obținerea energiei electrice, într-un cuvînt, a întregii energii calorice degajată.
În S.U.A., compania International Minerals & Chemical Corp. (IMC) a inițiat recuperarea integrală a căldurii reziduale, de pe platforma industrială de la New Wales, din Florida, care cuprinde, în afara unor instalații de acid sulfuric și fosforic, și instalații pentru fabricarea fosfatului de amoniu și a fosfatului trisodic. Pe această linie, compania a introdus recuperatoare de căldură, turbine și generatoare electrice, cu o putere totală de 58 MW al căror cost este estimat la 26,4 mil. $. În anul 1984, toate aceste echipamente vor fi puse în funcțiune, situație în care, fără nici un consum de resurse energetice

suplimentare, platforma industrială menţionată îşi va produce necesarul de energie electrică singură, aşa încît, în acest caz, obţinerea de îngrăşăminte fosfatice se va realiza fără nici un consum de resurse energetice, căldurile de reacţie, fiind suficiente, atît pentru acoperirea necesarului de abur, cît şi pentru acoperirea necesarului de energie electrică.

Chem. Ind. 11/1983

M.L.

Înlocuitor al zahărului cu calorii scăzute

Societatea Melida a pus la punct un nou produs de îndulcire pe bază de maltitol (maltoză hidrogenată), care nu atacă dinţii şi poate fi utilizat şi în diabet. Deşi produsul este mai puţin dulce decît sucroza şi este de aproximativ 4 ori mai scump, societatea speră că va găsi piaţă de desfacere pentru chewing-gum, produse farmaceutice, alimente dietetice. El are mult mai puţine calorii decît zahărul şi nu are gust amar.

ECN nr. 1110, dec. 1983, p. 22

L.B.

Un nou sistem de tratare a emisiilor rău mirositoare

Un nou catalizator, pus la punct de Societatea Courtaulds Engineering din Coventry, Anglia, se bazează pe oxid de mangan cu metal activat şi se utilizează pentru emisiile rău mirositoare. Sistemul catalitic, denumit Econocat, are un cost scăzut şi o toleranţă rezonabilă la sulf.

Catalizatorul lucrează în intervale de temperaturi de la 100 la 300°C, şi reacţia este rapidă, la un timp de menţinere a gazului în zona de reacţie de 0,12 s. Pentru o producţie de pînă la 30 000 m^3/h, există un sistem de reactor cu strat fix. Pentru un flux de gaze mai mare decît acesta, s-a pus la punct un reactor cu catalizator, care este recirculat, şi energia necesară este considerabil mai scăzută decît în sistemul cu strat fix. Pentru ambele tipuri există utilaje de recuperare a căldurii, aceasta putînd fi utilizată pentru preîncălzirea fluxului de aer al procesului sau la altă instalaţie. Catalizatorul Econocat este disponibil, de asemenea, sub formă de hidrogel, pentru a fi utilizat într-un scruber chimic. Catalizatorul sub formă de hidrogel poate oxida şi descompune o gamă largă de produse mirositoare în condiţii de temperatură ambiantă. În acest caz acţiunea catalitică este iniţiată de prezenta unei concentraţii scăzute fie de apă oxigenată, fie de hipoclorit de sodiu. Catalizatorul sub formă de hidrogel poate fi utilizat atît singur, cît şi în instalaţii cu tratare în mai multe trepte.

ECN, nr. 1114, ian. 1984, p. 19

L.B.

Două noi instalaţii Claus pentru tratarea gazelor reziduale

În S.U.A., s-au pus la punct două noi instalaţii Claus pentru recuperarea sulfului din gazele reziduale. Procedeul Ultra al Societăţii Amoco (reacţie de adsorbţie la temperatură foarte scăzută) este capabil să atingă un randament de recuperare a sulfului de peste 99,7%. Procedeul este o extindere a procedeului „Cold bed adsorbtion" (CBA) al lui Amoco, în care reacţia Claus are loc la temperatură scăzută, sulful format fiind adsorbit pe catalizator. Încercarea procedeului Ultra se face în combinaţie cu două reactoare Claus, cu o capacitate de 22 t/zi, şi cu un sistem de tratare a gazului CBA. Procedeul Ultra s-a utilizat pentru a pretrata materialul de alimentare a sistemului CBA. Întîi, gazele reziduale de la instalaţia Claus sînt încălzite şi alimentate într-un reactor de hidrogenare catalitică, pentru a converti tot sulful în hidrogen sulfurat. Apoi, după răcire, se îndepărtează 90% din apa din gaz într-un turn de răcire, cu contact direct. A treia parte din fluxul de gaze este apoi încălzită şi alimentată cu aer într-un reactor catalitic, unde hidrogenul sulfurat este oxidat în bioxid de sulf. Ambele fluxuri de gaze sînt recombinate în fluxul ascendent din reactoarele CBA, pentru a da o temperatură corectă de intrare (104°C) şi un raport optim H_2S/SO_2 pentru producerea sulfului.

În timpul experienţelor, s-a observat că toţi compuşii cu sulf au fost convertiţi în hidrogen sulfurat, conţinutul de apă al gazului a fost redus, şi raportul H_2S/SO_4 a fost restabilit. Nu s-au produs reziduuri nedorite şi nu au fost probleme de înlăturare a lor.

Un alt procedeu de tratare a gazelor reziduale este procedeul Sulften, care va reduce nivelul hidrogenului sulfurat din gazele reziduale sub 10 p.p.m. În acest procedeu, gazul rezidual este încălzit şi apoi trecut printr-un reactor de hidroliză (unde reacţionează sulfura de carbonil) şi un reactor de hidrogenare, (pentru a converti bioxidul de sulf şi sulful elementar în hidrogen sulfurat). Se produce un flux la presiune scăzută, cînd gazul este răcit înainte de a fi contactat cu solventul, în care se adsoarbe hidrogenul sulfurat. Fluxul de gaze care conţine mai puţin de 10 p.p.m. hidrogen poate fi evacuat fără a fi incinerat.

Sulphur nr. 170, ian.-febr. 1984, p. 33

L.B

Materiale de construcţie la prăjirea piritei

Un aspect foarte important al proiectării instalaţiilor constă în specificarea corectă a materialelor de construcţie a echipamentului supus, în special în timpul operaţiilor, la condiţii grele din punct de vedere fizic şi chimic. De exemplu, în instalaţiile de fabricare a acidului sulfuric bazate pe pirită, în stratele fluidizate utilizate la prăjirea piritelor, tuburile de răcire sînt supuse la condiţii severe de eroziune. Timpul de serviciu al unui astfel de tub, care este fabricat din oţel-carbon (cu sau fără protejare cu oţel inoxidabil) sau din oţel inoxidabil solid, poate fi de aproximativ 6 luni. Societatea Sandvik AB din Suedia, care se ocupă cu fabricarea unor astfel de tuburi, a pus la punct un material compozit pentru fabricarea tuburilor, care cuprinde un tub exterior din oţel inoxidabil rezistent la eroziune şi un tub interior din oţel cu încărcătură mare de carbon. S-a estimat că aceste tuburi au un timp de serviciu de 5 ori mai mare decît tuburile din oţel-carbon solid şi de 2 1/2 ori mai mare decît tuburile din oţel-carbon sudate suprapus.

Sulphur nr. 170, ian.-febr. 1984, p. 33

L.B.

O nouă tehnologie pentru prepararea silanului

Societatea Allied Corporation a pus la punct o nouă tehnologie pentru fabricarea silanului, bazată pe conversia, într-o treaptă a tetrafluorurii de siliciu, şi, de asemenea, un nou procedeu pentru fabricarea tetrafluorurii de siliciu. Noul procedeu poate utiliza fie tetrafluorură de siliciu, fie clorsilani, pentru conversia directă în silani. Această tehnologie va fi competitivă favorabil cu tehnologia în mai multe trepte bazată pe triclorsilani. Aceşti compuşi cu siliciu sînt utilizaţi curent la fabricarea semiconductorilor şi la dezvoltarea celulelor solare bazate pe siliciu amorf. Silanul este, de asemenea, un precursor pentru siliciul policristalin, o materie primă utilizată la fabricarea plăcuţelor de siliciu. Tetrafluorura de siliciu poate fi utilizată şi pentru fibrele optice.

ECN nr. 1115, ian.-febr. 1984, p. 16

L.B.

Un nou tratament al cancerului

Societatea farmaceutică suedeză Pharmacia, împreună cu Societatea Imre Corp. din S.U.A. au încheiat o convenţie pentru cercetarea şi producţia unui sistem de filtrare pentru tratarea cancerului

Acest sistem constă din produse care eliberează proteină A. Proteina A, care este utilizată de cercetători în lucrările de separare, poate fi utilizată pentru a îndepărta celulele bolnave din sîngele pacienţilor care suferă de leucemie. Cu acest sistem se vor face încercări pe scară largă în clinicile de specialitate.

ECN nr. 1116, ian. 1984. p, 15

L.B.

cooperare-dezvoltare

Noua Societate Andhra Petrochemicals Ltd. din India va investi 600 mil. rupii pentru construirea unei instalaţii de producere a oxoalcoolilor din propilena obţinută de la rafinăria societăţii Hindustan Petroleum Corporation. Noua societate va fabrica 3 000 t/an 2-etilhexanol.

ECN nr. 1110, dec. 1983, p. 26
L.B.

In Brazilia, societatea Rhodia SA, o sucursală a Societăţii Rhône-Poulenc, va începe construcţia unei instalaţii pentru producerea acidului salicilic, cu o capacitate de 4 000 t/an. Instalaţia va utiliza ca materie primă fenolul, fabricat local, şi va costa aproximativ 10 mil. dolari.

ECN nr. 1111, dec. 1983, p. 23
L.B.

Societatea Degussa din R. F. Germania va extinde, în curînd, instalaţiile de la Wesseling, pentru producerea HAB A40, silicat de sodiu (zeolit A), de la 50 000 la 75 000 t/an. Cererea de zeolit A este în creştere în ultimul timp, în vederea înlocuirii fosfaţilor din detergenţi. În R. F. Germania, procentul de tripolifosfat de sodiu din detergenţi a fost limitat la 20%. Aceleaşi restricţii se vor aplica şi în Italia, Austria şi Norvegia

ECN nr. 1114, dec. 1983, p. 19
L.B.

Societatea Monsanto a anunţat extinderea instalaţiei de polivinil-butiral (Saflex), ceea ce, la intrarea în funcţiune, va mări capacitatea societăţii în Europa cu 50%. Noua tehnologie pusă la punct va permite obţinerea produsului la un cost scăzut, şi prin extinderea capacităţii în mai multe trepte societatea va putea să facă faţă tuturor cererilor de pe piaţă.

ECN nr. 1114, ian. 1984, p. 19
L.B.

În Indonezia, în al patrulea plan cincinal (1983—1989), se vor construi trei instalaţii de îngrăşăminte, cu o capacitate de producţie mai mare de 1 mil t/an. Planul implică construirea a două instalaţii de uree, cu o capacitate de producţie de 570 000 t/an, şi a unei instalaţii de superfosfat triplu, cu o capacitate de 500 000 t/an.

ECN nr. 1114, ian. 1984, p. 22
L.B

Societatea C—E Lummus va construi la Baltimore, Maryland, o instalaţie în valoare de 40 mil. dolari, pentru producerea Furadanu-lui. Extinderea va încorpora un nou procedeu, care va utiliza catecholul ca materie primă pentru producerea intermediarului-cheie, necesar Furadanului carbofuran (insecticid/nematocid). Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1985.

ECN nr. 1114, ian. 1984, p. 22
L.B.

Societatea Hitachi Zosen Corporation din Japonia va construi în Kuweit o instalaţie de clor/sodă caustică la Shnaiba, în valoare de 63,4 mil. dolari. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1986. Majoritatea cantităţii de clor produsă va fi utilizată în Kuweit, iar restul de clor şi majoritatea cantităţii de sodă caustică vor fi exportate în Orientul Mijlociu.

ECN, nr. 1108, noiemb. 1983, p. 27
L.B.

În S.U.A., Societatea Arco Chemical Co. a anunţat că va mări capacitatea de fabricare a oxidului de propilenă a instalaţiilor de la Bayport şi Channelview, Texas, cu 100 000 t/an. Societatea utilizează două tehnologii. Una produce oxid de propilenă şi alcool *terţ*-butilic, iar a doua, oxid de propilenă şi stiren monomer. Acest proiect va mări capacitatea societăţii Arco Chemical de la 645 000 la 745 000 t/an.

ECN nr. 1109, noiemb. 1983, p. 22
L.B.

Societatea Angus Chemical Company din S.U.A. a anunţat că va extinde cele două instalaţii pentru prepararea derivaţilor de amine de la Sterlington, La şi Ibbembüren, R. F. Germania, cu 25%. Astfel, va creşte capacitatea de producere a aminobutanolului, aminoetilpropanolului şi a aminoetilpropandiolului. Aceşti aminoalcooli sînt utilizaţi în industria farmaceutică, la tratarea apelor, la acoperiri, ca aditivi de combustibili şi lubrifianţi etc.

ECN nr. 1110, dec. 1983, p. 26
L.B.

În Tanzania, se va construi un complex de amoniac-uree, sub asistenţa tehnică a Societăţii United Nations Industrial Development Organization (Unido). Complexul va intra în funcţiune în anul 1987 şi va cuprinde instalaţii pentru producerea a 1 350 t/zi amoniac şi a 1750 t/zi uree, care vor costa aproximativ 500 mil. dolari.

ECN, nr. 1110, dec. 1983, p. 27
L.B.

Societatea Stauffer Chemical Europe a programat extinderea flexibilităţii şi a gamei de derivaţi de fosgen produşi la Seneffe, în Belgia. Instalaţia existentă, construită în 1977, fabrică numai erbicide pe bază de tiocarbamat. Prin această extindere, se vor fabrica în plus derivaţi de fosgen şi, în completare, se vor mai produce cloruri acide, izocianaţi, cloroformiaţi şi carbamaţi.

ECN nr. 1110, dec. 1983, p. 26
L.B,

În R. F. Germania, Societatea NL Chemical va dubla capacitatea instalaţiei de titan Kronos de la Leverkusen. Datorită succesului procedeului cu clorură, capacitatea de producţie a bioxidului de titan prin acest procedeu va creşte de la 36 000 la 80 000 t/an, pînă în anul 1985. La intrarea în funcţiune a noii capacităţi, capacitatea de producţie a instalaţiei care utilizează sulfat va fi redusă de la 65 000 la 26 000 t/an. În acest fel, va rezulta o reducere considerabilă a reziduurilor.

Sulphur nr. 170, ian.-febr. 1984 p. 11
L.B.

brevete

APARAT PENTRU USCARE-GRANULARE CU STRAT FLUIDIZAT

Brevet R.S.R. nr. 76777

Invenţia se referă la un aparat pentru uscare-granulare în strat fluidizat, cu funcţionare continuă, cu timp de staţionare a materialului reglabil şi variabil.

Aparatul pentru uscare-granulare în strat fluidizat, conform invenţiei, are compartimentele de formă tron-conică, cu baza mare în sus, iar în zona bazei mici, sub sita de fluidizare, sînt montate jaluzele cu înclinaţie reglabilă, cuprinsă între 0 şi 30°. Deasupra sitei este aşezat un omogenizator unic pentru toate compartimentele, care este acţionat de un motor unic. Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se realizează procese de uscare în strat fluidizat, în flux continuu de materiale pulverulente, de diferite proveniente, cu posibilitate de a realiza şi procese granulare-uscare în flux continuu, prin stropire cu soluţie peste un strat de particule solide aflate în stare fluidizată;

— se poate utiliza aparatul în scopul cercetării proceselor de uscare în strat fluidizat în flux continuu şi a proceselor de granulare-uscare în strat fluidizat, cu posibilitatea de a varia parametrii tehnologici ai procesului.

Dosar nr.: 95505
Data înregistrării: 26.10.1978
Data publicării: 30.05.1981
Int. Cl.[3]: BO 1J 2/16
Titular: Întreprinderea de Utilaj Chimic-Găeşti, judeţul Dîmboviţa

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Solvenţi organici pentru celuloză. Cu toate că nu are structură ciclică, N-oxidul de N,N-dimetiletanolamină (DMEAO) aparţine unei noi clase de solvenţi organici ai celulozei constituită de oxizii aminelor terţiare. Structura lor cristalină a fost determinată prin metode directe care au permis punerea în evidenţă a trei molecule independente cristalografic, din care una prezintă o conformaţie pseudociclică, stabilizată printr-o legătură de hidrogen intramoleculară puternică. Studiile de spectroscopie în IR şi RMN în mediu diluat demonstrează existenţa acestei conformaţii şi în soluţie. Aceste elemente diferite permit explicarea comportării oxidului aminei terţiare ca bun solvent pentru celuloză, pînă la o valoare limită, care corespunde la o stare monohidratată a DMEAO.

MAIA, E. R., PEGUY, A. şi PEREZ, S., Can. J. Chem., 62, nr. 1, ian. 1984, p. 6—10.

T.S.

O abordare prin teoria grafurilor a structurilor Kekulé. Noi identităţi ale polinoamelor de sextet şi o relaţie cu teoria lui Clar a sextetelor. Structurile Kekulé sînt transformate în subspaţiul legăturilor lor duble pentru a da grafurile-factor corespunzătoare. numite iniţial submolecule. Se prezintă o analiză prin teoria grafurilor pentru grafurile-factor aplicabilă la unele clase de hidrocarburi benzenice. O asemenea analiză duce la expresii pentru construcţia de polinoame de sextet ale unor tipuri de hidrocarburi benzenice conţinînd pînă la zece inele. în numai cîteva secunde, fără a desena grafuri.

EL-BASIL, SH. Croat. Chem. Acta, 57, nr. 1, 15 febr. 1984, p. 47—64.

A.W.

Structura moleculei din difracţia electronilor. 1 Difracţia electronilor. Difracţia electronilor reprezintă unul din mijloacele fundamentale pentru determinarea structurii moleculare. În articol se prezintă ecuaţiile de bază ale teoriei difuziunii moleculare a electronilor, tehnica experimentală şi metodele cele mai frecvent utilizate ale analizei structurale. Sînt tratate posibilităţile utilizării concomitente, la diferite nivele a difracţiei de electroni şi a altor metode, cum sînt spectroscopia de rotaţie cu microunde, spectroscopia de vibraţie, difracţia de raze X la temperaturi scăzute, spectrometria de masă, spectroscopia RMN, calculele de chimie cuantică. Se discută sensul fizic al distanţei atomice şi efectul mişcărilor intramoleculare asupra geometriei date a moleculei.

HARGITTAI, M. şi HARGITTAI, I., Magy. Kém. Lapja, 39, nr. 1, ian. 1984, p. 22—31.

A.W.

Echilibre solid/lichid în sisteme apoase de dodecilbenzensulfonat şi ioni alcalino-pămînţoşi. S-au studiat limitele de solubilitate/precipitabilitate şi morfologia fazelor solide şi s-au calculat constantele de echilibru pentru sărurile de Mg, Ca, Sr, Ba ale acidului dodecilbenzensulfonic. Metodele experimentale folosite. tyndalometrie, microscopie de polarizare şi difractometria cu raze X, au dat rezultate concordante. Măsurătorile au fost efectuate la 293 K. Solubilitatea sărurilor de $M(DBS)_2$ descreşte în ordinea Mg > Ca > Sr > Ba; valorile pK° sp calculate au fost: $(10,80 \pm 0,07)$ pentru $Mg(DBS)_2$, $(10,48 \pm 0,07)$ pentru $Mg(DBS)_2$ (pentru DBS dimer), $(11,23 \pm 0,03)$ pentru $Ca(DBS)_2$ $(12,00 \pm 0,08)$ pentru $Sr(DBS)_2$, $(12,4 \pm 0,2)$ pentru $Ba(DBS)_2$. S-a demonstrat că se pot obţine cel puţin două faze precipitate: o fază parţial ordonată, aparţinînd probabil cristalului lichid A smectic, în timp ce cealaltă fază pare să fie un cristal solid.

TEŽAK, D., STRAJNAR, F., ŠARČEVIČ, D., MILAT, O. şi STUBIČAR, M., Croat. Chem. Acta, 57, nr. 1, 15 febr. 1984, p. 93—107.

A.W.

Granulometria latexurilor cu ajutorul microscopiei electronice şi analizei automatice a imaginii. Procedurile aplicate pînă în prezent pentru determinarea granulometriei unor latexuri sînt lungi şi laborioase şi afectate de variate posibilităţi de erori. Autorii au imaginat în acest scop un aparat complex ce cuprinde un microscop electronic conectat de un analizor de imagini, computerizat, prin intermediul unei camere de televiziune cu focar fix şi un ecran fluorescent din fibre optice. În modul acesta, imaginea este memorizată în minicalculator, după care poate fi elaborată succesiv cu un program specific de calcul. Erorile cauzate de diferenţele mari provenite de la microscopul electronic precum şi cele provenite de la tehnicele fotografice sînt eliminate. Timpul necesar pentru analiza unor probe bimodale conţinînd peste 3 000 particule este de circa 1 h 30 min., pentru adunarea datelor şi 3 h pentru elaborarea lor. Pentru un cîmp monomodal, experienţele efectuate au demonstrat că 100 de cîmpuri conţinînd în medie 1000—13000 particule pot da o statistică invariantă ca dimensiuni medii şi distribuţii. Metodologia a fost aplicată de autori la latexuri pistirenice şi polibutadienice.

GUIDETTI, G. P., MARCHETTI, E. şi ZANNETTI, R., Chim. Ind. (Milano), 65, nr. 12, dec. 1983, p. 749—752.

E.B.

Chemosorbţia monoxidului de azot într-o pompă cu jet. Studiul chemosorbţiei monoxidului de azot (NO) este o problemă relevantă atît pentru menţinerea purităţii atmosferei şi elaborarea unei tehnologii adecvate pentru micşorarea emisiunilor de oxizi de azot din gaze reziduale industriale cît şi pentru lămurirea cineticii procesului de absorbţie concomitent cu o reacţie chimică. Autorii au studiat cinetica chemisorbţiei monoxidului de azot într-o soluţie alcalină de permanganat de potasiu, într-o pompă cu jet. Procesul de chemosorbţie, spre deosebire de procesul de absorbţie, se caracterizează prin faptul că componenta absorbită în faza lichidă intră în reacţie cu unul din reactanţi. Au fost calculate constantele de viteză ale oxidării monoxidului de azot de către permanganatul de potasiu în lumina teoriei absorbţiei cu reacţie chimică. Viteza de absorbţie a fost calculată din concentraţiile de intrare şi de ieşire a curentului de gaz şi din curentul lui volumic. Densitatea curentului masic a fost obţinută din curentul masic şi suprafaţa de contact al fazelor. Coeficientul de transfer de masă a fost determinat în funcţie de viteza de curgere a lichidului şi interpretat cu ajutorul convecţiei interne în picătură şi dependenţei sale de diametrul picăturii.

KIND, R., DANG KIM CHI şi DIETZ, H., Chem. Tech. (Leipzig), 36. nr. 1, ian. 1984, p. 19—23.

E.B

Pătrunderea de nidrocarburi prin membrane de polietilenă. Dacă se aplică teoria „volumului liber" la sisteme polimer-soluturi se poate stabili o corelaţie între coeficienţii de difuziune ai speciilor care pătrund şi compoziţia lor în polimer, chiar în prezenţa unui al doilea solut. În articolul lor, autorii, folosind aceleaşi principii (ale lui Fels şi Huang), au căutat să demonstreze că, pentru prezicerea comportării unor amestecuri de lichide, este necesar să se cunoască nu numai dependenţa coeficienţilor de difuziune de concentraţie, ci şi comportarea unui amestec de hidrocarburi în procesul solubilizării în polimer. Determinările experimentale pentru obţinerea datelor de pătrunderea hidrocarburilor prin membrane (de polietilenă) au fost efectuate cu ajutorul „metodei dinamice". S-au folosit trei sisteme de hidrocarburi: benzen/*n*-hexan, benzen/ciclohexan şi *n*-hexan/ciclohexan, de diverse compoziţii şi la temperaturi inferioare punctelor de fierbere (30—60°C). S-au observat trei etape ale procesului: solubilizarea hidrocarburilor în polimer, difuziunea prin acesta şi evaporarea din acesta, prima etapă guvernînd comportarea neideală a sistemelor. Studiul pătrunderii unor amestecuri de hidrocarburi prin membrane de polietilenă a evidenţiat că: viteza de pătrundere şi factorul de separare sînt dependenţi de compoziţia ameste-

cului; factorul de separare este dat de suma a doi termeni: primul este legat de solubilizarea hidrocarburilor în polimer şi al doilea este în legătură cu trecerea lor prin polimer; variindu-se compoziţia amestecului, al doilea termen se menţine aproximativ constant în lungul tuturor axelor membranei; integrînd expresia factorului de separare cu compoziţia se obţine o funcţie ale cărei valori sînt în bună concordanţă cu cele indicate de literatură pentru determinări de echilibre vapori-lichid. Dacă se aplică corecţia calculată de autori în lumina teoriei „volumului liber", concordanţa este ameliorată mult. Autorii au mai calculat şi „energiile libere în exces" pentru cele trei sisteme de hidrocarburi.

VOLPE, S. şi COLLINO, F., Chim. Ind. (Milano), **66**, nr. 1, ian. 1984, p. 13—18.

E.B.

Hidroliza esterilor vinilici. Hidroliza esterului vinilic 2,8-oxaciclononadienă, catalizată de un acid se produc cu un efect izotopic normal $K_H+/K_D+ = 1{,}94$, care indică faptul că această reacţie urmează mecanismul convenţional de hidroliză a unui ester vinilic implicînd ca etapă determinantă, transferul protonului la carbon. Se poate utiliza viteza specifică a acestei reacţii, $K_H + = 3{,}9 \cdot 10^{-3} \cdot M^{-} \cdot s^{-1}$, pentru a arăta că dimensiunea ciclului nu are un efect semnificativ asupra vitezei de hidroliză a esterului vinilic, într-un ciclu de 9 atomi. Marea reactivitate a unui grup vinilic în 9-metoxioxaciclonon-2-enă, pentru care s-a propus un mecanism puţin obişnuit, trebuie să fie datorată altor cauze.

BURT, R. A., CHIANG, Y. ş.a., Can. I. Chem, **62**, nr. 1, ian. 1984, p. 74—76

T.S.

Studii privind structura mezomorfă a poli (*p*-metoxifenil-*p*-metacriloiloxietoxibenzoatului). S-a studiat efectul de modificare structurală al unei grupe de distanţare în homopolimeri şi copolimeri de *p*-metoxifenil-*p*-metacriloiloxietoxibenzoat (MPMEB) şi *p*-metoxifenil-*p*-metacriloiloxibenzoat (MPMB). Toţi aceşti homopolimeri şi copolimeri sînt anizotropici. Relaxarea dielectrică, dependenţa de temperatură a volumului specific şi termogramele indică o tranziţie gen T_g a *p*MPMEB la 320 K. La 380 K are loc o tranziţie de fază însoţită de o schimbare texturală, o căldură de tranziţie de 2,6 J/g şi un maxim al picului de relaxare dielectrică. O altă tranziţie de fază se constată peste 420 K. Punctele de clarificare ale copolimerilor de MPMEB/MPMB arată un minim în funcţie de compoziţie, în timp ce amestecurile de homopolimeri reflectă punctul de tranziţie de fază a homopolimerilor individuali, în pofida faptului că nu se observă o limită de fază pe suprafaţa de contact al celor doi polimeri. Anizotropia *p*MPMEB dispare cu un consum de căldură de 13 J/g. În sistemele de *p*MPMEB şi *p*MPMB cu tereftaloil-bis(*n*-butilanilină) (TBBA), nu pot fi detectate serii de miscibilitate completă sub punctul de clarificare al TBBA. Ambii polimeri sînt uşor plastifiaţi de TBBA. Conţinutul de TBBA al polimerilor creşte cu temperatura. În sistemul *p*MPMEB cu *p*-butiloxifenil-*p*-propioniloxibenzoat (BPPB), nu pot fi observate serii de completă miscibilitate. La un conţinut de polimer de $Xp < 0{,}6$ fracţie de volum, apare faza mixtă nematică indusă a polimerului. Difractogramele de raze X ale fiecărui polimer prezintă un pic de difracţie difuză, cu unghi mic şi cu unghi mare; poziţia primului depinde de compoziţia copolimerului, în timp ce poziţia celui de-al doilea nu. Spectrele de ^1H-RMN ale soluţiei polimerilor sînt indicate pentru determinarea compoziţiei copolimerilor. Maximul de absorbţie atribuit protonilor catenei principale este larg şi difuz, indicînd o structură rigidă. Maximele de absorbţie se diminuează pe măsură ce distanţa de la catena principală creşte. Rezultatele menţionate, împreună cu indicaţiile microscopiei electronice cu baleiaj, sugerează că *p*MPMEB are o structură lamelară smectică, cu dublu strat sub 380 K, pe cînd peste 420 K, ea devine o structură elicoidală aperiodică, care este izomorfă cu *p*MPMB. În *p*MPMEB, grupa de distanţare C_2H_4O nu este destul de lungă pentru a da o structură nematică convenţională.

CSER, F., NYITRAI, K., SOLTI, A., FORGÁCS, P., HEDVIG, P., HORVÁTH, I. şi HARDY, GY., Acta Chim. Hung., **115**, nr. 1, ian. 1984, p. 71—87.

A.W.

Descompunerea metilaminei pe negru de ruteniu. A fost studiată descompunerea metilaminei pe negru de ruteniu, în prezenţă şi în absenţă de hidrogen. În prezenţă de hidrogen rezultă simultan amoniac şi metan, dar cantitatea de metan este mai mare decît cea de amoniac. Aceasta dovedeşte că în timpul reacţiei se depune carbon pe catalizator. Acest carbon depozitat poate fi hidrogenat parţial în prezenţă de hidrogen, din care cauză se notează CH_x(a). Viteza de reacţie devine mai mică pe măsură ce reacţia înaintează şi, dacă reacţia se prelungeşte, se pot forma şi mici cantităţi de hidrocarburi C_2-C_4. Descompunerea metilaminei are loc cu uşurinţă chiar în absenţă de hidrogen, cu formare de amoniac şi hidrogen, dar nu de metan. Au fost examinate dependenţele formării de metan şi de amoniac de presiunile metilaminei şi hidrogenului. Formarea metanului şi amoniacului au fost independente de presiunea metilaminei dar cresc cu creşterea presiunii hidrogenului. Independenţa de presiunea aminei sugerează că, în condiţiile reacţiei, suprafaţa catalizatorului este acoperită de amină absorbită, iar creşterea vitezei de reacţie cu creşterea presiunii hidrogenului sugerează că îndepărtarea de CH_x(a) de pe suprafaţă reprezintă un proces important. Mecanismul reacţiei de descompunere a metilaminei poate fi considerat următorul: descompunerea are loc rapid peste negru de ruteniu proaspăt redus, chiar în absenţă de hidrogen; CH_x(a) este hidrogenat lent la metan.

ORITA, H., NAITO, S., ONISHI, T. şi TAMARU, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 11, noiem. 1983, p. 3390—3392.

E.B.

Cinetica reacţiei de maleinizare a unor oligomeri de butadienă. În articol se prezintă rezultatele studiului cinetic al reacţiei de adiţie a anhidridei maleice la oligomeri lichizi de butadienă (mase moleculare < 2000), de uz industrial, avînd diverse microstructuri cu privire la cele trei tipuri fundamentale de butadienă: 1,2, 1,4-*cis* şi 1,4-*trans*. S-a lucrat la trei temperaturi (180, 200 şi 220°C). Din rezultatele experimentale reiese că reacţia de maleinizare a oligomerilor de butadienă, în condiţiile adoptate, urmează o cinetică de ordinul unu faţă de anihidrida maleică. Din constantele cinetice determinate rezultă în mod evident diferenţa de reactivitate între diversele microstructuri ale oligomerilor şi influenţa diversă a temperaturii. Utilitatea practică a studiului cinetic efectuat rezidă în posibilitatea de a stabili condiţiile de lucru pentru obţinerea unor produse cu conţinut de anhidridă maleică legată fixat în prealabil.

FERRERO, F., PANETTI, M. şi SARACCO, G. B., Chim. Ind. (Milano) **66**, nr. 1, ian. 1984, p. 3—6.

E.B.

Cinetica reacţiei $H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$ la 1000 K. Este descris un sistem de măsurare a constantelor de viteză pentru reacţiile elementare ale atomilor de hidrogen la o temperatură în jur de 1000 K. Concentraţia atomilor de hidrogen este controlată prin constanta de echilibru pentru disocierea moleculelor de hidrogen. S-a studiat cinetica vitezei de transformare a etanului în etenă în acest sistem în intervalul de temperatură 876—1016 K. Rezultatele relevă faptul că etapa determinantă este reacţia: $H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$ pentru care constanta de viteză este: $\log k(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) = 11{,}72 \pm 0{,}05 - \frac{12 \cdot 800 \pm 200}{2{,}3\,RT}$ (unde $R = 1{,}987$ cal·mol^{-1} grd^{-1}). S-a comparat această valoare cu cele obţinute prin alte metode în intervalul de temperatură 300—1400 K. Combinînd această valoare cu măsurătorile recente ale constantei de viteză a reacţiei inverse, se obţine o valoare experimentală pentru constanta de echilibru a reacţiei.

CAO, J. R. şi BACK, M. H., Can. J. Chem., **62**, nr. 1, ian. 1984, p. 86—91.

T.S.

Cercetări pe catalizatori metalici. 35. Cu privire la proprietăţile catalizatorilor Pt—Re/Al_2O_3 şi Pt—Ir/Al_2O_3 folosiţi la reacţii ale unor hidrocarburi. Au fost studiate proprietăţile unor catalizatori bimetalici pornind de la concepţia unor ansambluri active, ale căror natură şi număr sînt determinate mai ales de compoziţia fazelor şi a suprafeţelor cristalitelor de aliaj. La reacţii dependente de structură, cum este hidrogenoliza unor hidrocarburi, mai au importanţă predominantă anumiţi factori, cum sînt dispersitatea şi morfologia suprafeţei. Au fost preparate sisteme catalitice relevante, anume Pt—Re şi Pt—Ir, pe suport de γ-Al_2O_3, ale căror proprietăţi catalitice la reacţiile unor hidrocarburi au fost studiate în comparaţie cu cele ale catalizatorului Pt/Al_2O_3. S-a constatat că la reacţiile unor hidrocarburi, activitatea catalizatorilor de Pt—Re este similară celei a catalizatorilor de Pt, pe cînd activitatea catalizatorilor de Pt-Ir este mai mare decît cea a catalizatorilor de Pt. Activitatea la hidrogenoliză a acestor din urmă sisteme bimetalice creşte pe măsură ce mărimea cristalitelor descreşte. Temperarea în hidrogen diminuează hidrogenoliza atît la catalizatorii bimetalici cît şi la cei de Pt şi conduce la o intensificare a activităţii de dehidrociclizare. Se pare că avantajele sistemului bimetalic rezidă în stabilitatea lor în timp.

ENGELS, S., GÖHRING, R., HAGER, W., SAGER, D., SCHRÖDER, G., WALTER, R. şi WILDE, M., Chem. Tech (Leipzig), 36, nr. 3, mart. 1984, p. 101—104.

E.B

Imobilizarea enzimelor de degradare a amidonului. 3. Proprietăţile catalitice, stabilitatea şi utilizările practice ale enzimei glucoamilază imobilizată pe un suport cu fază solidă. Autorii au studiat proprietăţile catalitice ale glucoamilazei imobilizate pe un suport pe bază de poliacrilamidă. Valoarea de *p*H optimă pentru activitatea catalitică este 3, 8, temperatura maximă aparentă este 60°C, iar valoarea $(S)_{0,5}$ este de 14 mg/ml, utilizînd drept substrat amidon solubil. În absenţa substratului, enzima imobilizată îşi pierdea 50% din activitatea sa catalitică iniţială în decursul unei incubaţii de 102 min la 60°C. Valoarea optimă a *p*H-lui pentru stabilitatea maximă este de 4,0—4,5. Utilizarea practică a glucoamilazei imobilizate a fost testată în procese periodice şi continue. Din experienţe a reieşit că, timpul de înjumătăţire a activităţii, în prezenţă de substrat, este de circa 100—110 zile.

KLAMAR, G., SZAJÁNI, B., LUDVIG, L. şi KÜRTÖSSY, J., Magy Kém. Folyóirat, 90, nr. 1, ian. 1984, p. 8—12.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea spectrofotometrică a ruteniului (III) şi rodiului (III) cu monoxima de 9,10-fenantrenchinonă după extracţie în naftalină topită. Tehnica de „separare solid-lichid după o extracţie lichid-lichid'' prezintă avantaje faţă de extracţia lichid-lichid. Autorii au aplicat această tehnică la extracţia ruteniului şi rodiului cu monoxima de 9,10-fenantrenchinonă în naftalină topită, urmată de determinarea prin metodă spectrofotometrică, după dizolvarea în cloroform a naftalinei solide conţinînd complecşii metalelor. Din spectrele de absorbţie ale monoximei de 9,10-fenantrenchinonei şi ale complecşilor ei de ruteniu şi rodiu s-a constatat că reactivul absoarbe slab la 410 nm şi neglijabil la alte lungimi de undă şi că determinarea simultană a ruteniului şi rodiului este posibilă din cauza diferenţei mari între valorile λ_{max}. Ca urmare, toate determinările au fost făcute la 660 nm pentru ruteniu şi 410 nm pentru rodiu. Absorbtivităţile molare şi sensitivităţile Sandell calculate au fost $9{,}70 \cdot 10^3$ l · mol^{-1} · cm^{-1} şi 0,01 $\mu g/cm^2$ pentru ruteniu şi 1,13 l · $mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ şi 0,009 $\mu g/cm^2$ pentru rodiu. Probe alicvote conţinînd 2,0 μg ruteniu şi 4,1 μg rodiu dau absorbanţe medii de 0,192 şi, respectiv 0,451, cu devieri standard de 0,0017, respectiv 0,0039. A fost studiată interferenţa diferiţilor ioni străini. Metoda a fost verificată pe amestecuri sintetice preparate care conţin şi alţi ioni. În cazul ruteniului, eroarea a fost 0,0%, iar în cazul rodiului +0,4%. Procedura este deci aplicabilă la determinarea simultană a ruteniului şi rodiului prezenţi împreună într-o soluţie.

WASEY, A., BANSAL, R. K., SATAKE, M. şi PURI, B. K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, nr. 12, dec. 1983, p. 3603—3607.

E.B.

Analiza polarografică a compusului sulindac din preparatele farmaceutice. Sulindac, acidul *eis*-5-fluor-2-metil-1-{[(4-(metilsulfinil) fenil]metilen}-1-H-inden-3-acetic, agent antiinflamator nesteroidic şi metaboliţii săi, sulfura şi sulfona corespunzătoare, s-au dovedit a fi polarografic reductibili în soluţie de hidroxid de sodiu 0,1 M, Triton X-100, dînd naştere la trei curbe corespunzătoare unor procese controlate de difuziune, la valori negative de potenţial, în ordinea: sulindae-sulfonă < sulindac < sulindac-sulfură. Pentru analiza sulindacului din comprimate se utilizează polarografia în curent continuu (domeniu de concentraţie $1 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-5}$ M). Potenţialul de semiundă este de 1,510 V — sulindac 1,420 V — sulfonă şi 1,640 V — sulfură. Curba de reducere a medicamentului sulindac este foarte necesară în determinarea cantitativă a acestuia în preparatele farmaceutice; curentul său polarografic prezintă o relaţie liniară la nivele cuprinse între $5 \cdot 10^{-5}$ şi $1 \cdot 10^{-3}$, în soluţie conţinînd ca electrolit hidroxid de sodiu 0,1 M şi ca agent de excludere a adsorbţiei curbelor precursoare Triton X—100. (Coeficient de corelaţie pentru 10 valori = 0,99).

ZAMBONI, R. ş.a., Boll. Chim. Farm., 122, nr. 10, oct. 1983, p. 493—498.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sintezele şi descompunerile tetrafosfaţilor de stronţiu şi de bariu. În continuarea studiului lor cu privire la sintezele şi comportările tetrafosfaţilor de magneziu şi de calciu, autorii se ocupă în lucrarea prezentată de sintezele şi stabilităţile termice ale tetrafosfaţilor de stronţiu şi de bariu. Sintezele sînt formate din următoarele etape: hidroliza cu soluţie de hidroxid de sodiu a tetrahidratului de ciclotetrafosfat de sodiu (obţinut din α—P_2O_5), neutralizarea soluţiei obţinute cu acid clorhidric şi tratarea ei cu o soluţie apoasă de clorură de stronţiu, respectiv de bariu, la pH = 10 şi la o temperatură sub 3°C. Precipitatul alb obţinut este apoi spălat cu apă rece, etanol şi acetonă şi uscat. Identificarea produselor prin cromatografie pe hîrtie a arătat că substanţele rezultate sînt tetrafosfaţi şi că ionii de stronţiu şi de bariu nu au influenţă considerabilă asupra dezvoltării fosfaţilor. Raportul fosfor/metal este 1,30 pentru stronţiu, respectiv 1,33 pentru bariu. Compoziţia sărurilor este $Sr_3P_4O_{13}$, respectiv $Ba_3P_4O_{13}$. Ele conţin 23—14, respectiv 14—8% apă, în funcţie de condiţiile de spălare cu etanol şi acetonă. Produsele au fost amorfe la difracţia razelor X. Ele se descompun în aer la 25—30°C sau temperaturi mai mari trecînd în fosfaţi cu catene mai scurte. Conţinutul de apă în produsul de descompunere se micşorează în timp, aşa încît descompunerea pare să fie cauzată de apa legată. Pierderea graduală de greutate a produselor peste 150°C este atribuită unei reacţii de condensare a produsului respectiv de descompunere, cu formare de amestecuri de difosfat şi polifosfaţi.

WATANABE, M., MAEDA, M. şi YAMADA, T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, nr. 11, noiemb. 1983, p. 3430—3433.

E.B

Prepararea, caracterizarea fosfatului de titan, sorbent anorganic, precum şi studiul corelaţiei dintre proprietăţile sale structurale, superficiale şi sorptive. Autorii descriu metoda elaborată de ei pentru prepararea fosfatului de titan indicat pentru îndepărtarea selectivă a potasiului în mediu puternic acid. Au fost optimizate condiţiile de tratare termică a produsului (timp de uscare, temperatură de uscare, presiune de uscare). A fost studiată corelaţia dintre structura şi suprafaţa specifică a fosfatului amorf de titan, pe de o parte, şi proprietăţile sale de sorpţie, pe de altă parte. Se constată că sorbenţii cu proprietăţi sorptive

corespunzătoare sînt amorfe sau au o structură semicristalină. Fierbînd sub reflux precipitatul primar, în soluţia sa mamă, structura cristalină caracteristică pentru forma α rezultă doar parţial. Proprietăţile sorptive pot fi corelate, probabil, cu structura superficială a sorbentului. Această constatare pare să fie confirmată şi de fotografiile făcute la microscopul electronic cu baleiaj.

LUDMÁNY, A. şi NAGY, L. GY., Magy. Kém. Folyóirat, **90**, nr. 1, ian. 1984, p. 3—8.

A.W.

Separarea U(VI) din soluţii apoase prin flotaţia precipitatului cu 8-chinolinol şi agenţi activi de suprafaţă. Studiile asupra separării spumelor în intervalul de *p*H de la 2,5 la 10,5 relevă faptul că U(VI) poate fi separat cu succes din soluţii apoase prin precipitare cu oxină, urmată de flotaţia precipitatului, în prezenţa sau absenţa unui agent activ de suprafaţă drept colector. Colectorii studiaţi sînt: bromura de cetiltrimetilamoniu (BCTA) şi sarea de sodiu a sulfatului de lauril (NaLS). Randamentul de separare depinde de mai mulţi factori şi se poate realiza o separare de aproape 98% cînd precipitatul oxinat de uranil este flotat în condiţii controlate, în prezenţă de BCTA. S-au studiat factorii care influenţează procentul de separare şi s-au determinat condiţiile cele mai bune. Rezultatele obţinute sînt discutate în funcţie de comportarea hidrolitică a U(VI).

SHAKIR, K., şi BENYAMIN, K., Can. J. Chem., **62**, nr. 1, ian. 1984, p. 51—55.

T.S.

Sinteza şi caracterizarea complecşilor de fier(II) ai unor semicarbazone. Complecşii de fier(II) cu compoziţie generală $Fe(ligand)_2X_2$ ($X = Cl^-, Br^-, NO_3^-, SCN^-$ şi $1/2\ SO_4^{2-}$, ligand = $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NNHCONH_2$, $R_1 = R_2$ = ciclopentan sau cicloheptan) au fost preparaţi şi caracterizaţi prin analiză elementară, măsurarea momentului magnetic, măsurări de conductivitate, studii de spectre în IR, electronice şi Mössbauer. Toţi complecşii studiaţi sînt de tipul spin-înalt. Datele Mössbauer relevă stare fundamentală de dublet pentru complecşii cloro, bromo şi nitrato şi stare fundamentală de singlet pentru complecşii tiocianato şi sulfato.

CHANDRA, S. şi SHARMA, K. K., Acta Chim. Hung., **115**, nr. 1, ian. 1984, p. 9—15.

A.W.

INDUSTRIE ORGANICĂ

N-carbonilarea reductivă, catalizată de un complex de platină, a nitroarenelor la carbamaţi. Autorii au comunicat recent rezultatele preliminare cu privire la N-carbonilarea nitrobenzenului la etilfenilcarbamat, catalizată de un complex de platină, primul exemplu cunoscut al unui catalizator de platină avînd o mare activitate pentru N-carbonilarea reductivă a nitrobenzenului la carbamat. Detaliile rezultatelor obţinute sînt descrise în articolul de faţă. Activitatea catalitică a sistemului diclorobis(benzonitril)-platină — clorură de staniu(II sau IV) pentru N-carbonilarea reductivă a nitrobenzenului a fost examinată în prezenţa diferiţilor liganzi de fosfor (III). Dintre liganzii de fosfor(III), cel mai eficient este trifenilfosfina, cînd este combinată cu clorură de staniu(IV). Activitatea catalitică este substanţial intensificată prin adăugarea unei amine terţiare, cum este trietilamina. Temperatura optimă de reacţie este 180°C, la o presiune iniţială de 60 kg·cm^{-1} de CO. În asemenea condiţii, cu catalizatorul de platină combinat cu trifenilfosfină, clorură de staniu(VI) şi trietilamină, prin N-carbonilarea nitrobenzenului se obţine etilfenilcarbamat cu randament de 83%. Clorura de fier(III), clorura de aluminiu şi clorura de titan(IV) au eficienţa comparabilă cu cea a clorurii de staniu(IV), drept cocatalizatori. Cu ajutorul procedurii propuse au fost N-carbonilate diverse nitroarene la carbamaţii corespunzători, randamentele fiind variate de la caz la caz.

WATANABE, Y., TSUJI, Y., TAKEUCHI, R. şi SUZUKI, N., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 11, noiemb. 1983, p. 3343—3348.

E.B.

α-Monoalchilarea selectivă a fenilacetonitrilului folosind un hidroxid de metal alcalin impregnat pe alumină. Se descriu rezultatele obţinute la α-monoalchilarea selectivă a fenilacetonitrilului cu halogenuri de alchil pe o alumină de calitate cromatografică impregnată cu hidroxid de sodiu sau de potasiu ($NaOH/Al_2O_3$ sau KOH/Al_2O_3). Dintre solvenţii testaţi, în ceea ce priveşte selectivitatea reacţiei, cel mai eficace s-a dovedit benzenul. O creştere în mărime a grupei alchil conduce la o creştere a selectivităţii α-monoalchilării. Se consideră că reacţia are loc exclusiv în pori şi că la selectivitatea ei intervine împiedicarea sterică.

SUKATA, K., Bull.Chem.Soc. Jpn., **56**, nr. 11, noiemb. 1983, p. 3306—3307

E.B.

Coloranţi de bis(eteri-coroană) avînd încorporată structura de azofenol. Derivaţi de bis(eteri-coroană), care sînt polieteri macrobiciclici conţinînd două părţi de eter-coroană la capătul unei catene alifatice scurte, au proprietăţi complexante pentru cationi, deosebindu-se astfel de eterii-coroană monociclici corespunzători. Ei pot forma complecşi metalici intramoleculari de tip sandviş prin acţiunea cooperantă a două cicluri de eter-coroană adiacente. Formarea acestui tip de complecşi imprimă derivaţilor de bis(eteri-coroană) excelente capacităţi şi/sau selectivităţi complexante pentru cationi. Autorii au încorporat cromofori în bis(eteri-coroană) şi au urmărit diferenţa, în ceea ce priveşte selectivitatea pentru ioni, între coloranţii de bis(eteri-coroană) şi cei monociclici corespunzători.Drept cromofori ai coloranţilor de bis(eteri-coroană) au ales structura de azofenol. Au fost sintetizaţi trei tipuri de asemenea coloranţi, după o procedură generală formată dintr-o reacţie convenţională de diazotare-cuplare a unor amine aromatice cu fenoli conţinînd părţi de eteri-coroană. Se discută comportarea lor la colorare cînd se extrag săruri ale unor metale alcaline şi alcalino-pămîntoase. Se conclude că la complexarea cationilor metalici cu coloranţi de bis(eteri-coroană) intervine o acţiune cooperantă a celor două părţi de eter-coroană din colorant, chiar dacă influenţa manifestată de bis(eter-coroană) nu este foarte remarcabilă.

KITAZAWA, S., KIMURA, K. şi SHONO, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 11, noiemb. 1983, p. 3253—3257.

E.B.

Oxidarea ciclohexenei. Randamentele de *cis*-1, 2-ciclohexandiol, format în reacţia ciclohexenei cu permanganat de potasiu în soluţii apoase de metanol, variază de la zero la 84%, în funcţie de diluţie şi de eficacitatea agitării. Acest efect neobişnuit este atribuit formării unui intermediar, un ion permanganic, care după formarea sa poate intra fie în reacţie cu apa (1) conducînd la glicol, fie cu un exces de MnO_4^- (2) pentru a forma produse de oxidare superioară. Efectul combinat al unei agitări bune şi al unei diluţii avansate reduce prezenţa localizată a excesului de MnO_4^- şi diminuează de asemenea contribuţia reacţiei (2). Adăugarea unei mici cantităţi de metanol măreşte randamentul. Se atribuie acest rezultat creşterii solubilizării şi dispersării ciclohexenei, care este insolubilă. De asemenea, adăugarea hidroxidului de sodiu în concentraţii mici îmbunătăţeşte randamentul reacţiei.

TAYLOR, J. E., WILLIAMS, D., şi alţii., Can. J. Chem., **62**, nr. 1, ian. 1984, p. 11—15.

T.S.

INGINERIE CHIMICĂ

Utilizarea metodei momentelor ponderate pentru studiul curbelor de distribuţie a timpului de şedere. Pentru evaluarea curbelor de distribuţie a timpului de şedere metoda momentelor este larg utilizată. Această metodă ia în consideraţie, cu o pondere mare, ramura descendentă, afectată de erori relative mai mari, a curbelor de distribuţie, introducînd astfel o eroare considerabilă. În scopul înlăturării acestui neajuns se folosesc mai multe metode, una din ele fiind cea a momentelor ponderate (amortizate). În articol se prezintă succint metoda, utilizările ei şi alegerea factorului de amortizare *s*. În comparaţie cu alte metode care furnizează estimări bune, (minimalizarea sumei pătratelor abaterilor, analiza frecvenţială) estimarea prin metoda momentelor ponderate necesită un timp cu un ordin de mărime mai mic de folosire a calculatorului. Din considerentele arătate, autorii recomandă această metodă pentru estimarea curbelor de distribuţie a timpilor de şedere.

SIMÁNDI, B., BÁLINT, A. şi SAWINSKY, J., Magy. Kém. Lapja, **39**, nr. 1, ian. 1984, p. 11—16.

A.W.

Instalaţii informatizate în industria lianţilor. Introducerea de instalaţii dirijate prin microprocesoare se impune în măsură crescîndă unde lucrările de informaţii pot fi schematizate şi se pot lua hotărîri de rutină pe bază de date şi reguli standardizate. Exactitatea şi repeziciunea cu care informaţiile stau la dispoziţie şi variabilele de proces ce pot fi dirijate permit dirijarea unor instalaţii de procese la o calitate nerealizabilă în trecut. Preţurile de obţinere relativ scăzute pentru sisteme confortabile prevăzute cu ecrane şi dispozitive periferice au permis dirijarea cu microprocesoare chiar a unor instalaţii separate. Datorită flexibilităţii lor se pot realiza programe permanent verificabile şi produse proiectabile. În articol se discută pe două exemple introducerea unor instalaţii informatizate la fabricarea de răşini sintetice: o instalaţie de fabricare a unei răşini poliesterice şi o instalaţie de polimerizare.

KAISER, H., Farbe Lack, **90**, nr. 3, mart. 1984, p. 183—186.

E.B

Instalaţie cuplată hidraulic, cu ţevi duble, pentru preîncălzirea aerului. Preţurile de combustibili şi aspectele de protecţie a mediului (căldură reziduală, SO_2 şi NO_x) impun o utilizare tot mai raţională a combustibililor. Sistemele cuplate hidraulic, cu ţevi duble, de preîncălzire a aerului, ale căror precursoare au fost elaborate în S.U.A., ca „liquid-coupled air preheater system" (= Sistem cuplat cu lichid, de preîncălzire a aerului) şi care pot fi utilizate ca aparate cu economie de consum energetic pentru cazane acvatubulare, cazane cu tub de flacără şi focare industriale, precum şi în procese ale industriei chimice, permit o utilizare mai economicoasă a energiei.

WIESER, R., Chem. Ind., **107** (XXXVI), nr. 2, febr. 1984, p. 87—89.

A.W.

Reducerea problemelor de coroziune prin ventile magnetice din oţel nobil. În tehnologia de laborator şi cea de procese, ventilele magnetice preiau importante funcţii de securitate şi control. Tehnologiile medicale, farmaceutice, biologice şi nucleare utilizează ventile din oţel special, de înaltă rezistenţă chimică, cu un volum mort mic; asemenea ventile dau rezultate bune şi în analitică, la prelevări de probe şi în ingineria de proces. Cerinţele pe care trebuie să le îndeplinească tehnica ventilelor sînt determinate atît de accesibilitatea instalaţiilor, cît şi de controlul sigur al procesului şi al securităţii.

KOPPE, W. şi NEU, A., Chem. Ind., **107**, (XXXVI), nr. 2, febr. 1984, p. 90—91.

A.W.

Analiza siguranţei în procese chimice continui. 2. Evaporatoare. Într-un recipient care conţine o substanţă termolabilă (TLS) poate avea loc o reacţie de descompunere care eliberează în timp o anumită cantitate de căldură, la o viteză mai mult sau mai puţin mare. La schimbul de masă cu exteriorul, o condiţie este definită „sigură" dacă temperatura şi presiunea din interiorul recipientului se menţin constante în timp: căldura dezvoltată la descompunerea de TLS se risipeşte în exterior la o temperatură constantă, compatibilă cu rezistenţa mecanică a aparaturii. În cazul în care o aparatură realizează operaţiuni mai complexe decît o simplă trecere de TLS, există mai multe variabile interesante din punctul de vedere al siguranţei. În articol se tratează probleme de siguranţă legate de o operaţie de concentrare de TLS într-un solvent care este evaporat. Concepţiile expuse pot fi aplicate cu mici modificări la blazul unei coloane de distilare. Aparatura ipotetizată constă dintr-un simplu evaporator în care TLS este alimentat continuu în amestec cu un solvent. Modelul matematic al evaporatorului descris se bazează pe o serie de ecuaţii diferenţiale care, integrate în timp, duc la individualizarea condiţiilor staţionare finale. El arată simularea comportării aparatului ca funcţie de parametrii de lucru ca şi de aspectul lui geometric.

DELOGU, P. şi TARTARI, V., Ing. Chim. Ital, **19**, nr.11—12, noiemb. dec. 1983, p. 99—103.

E.B

Modelarea matematică a paturilor fluidizate din reactoare. Modelarea reactoarelor cu pat fluidizat, care a înregistrat în ultimii ani o activitate crescîndă urmăreşte diferite scopuri: optimizarea comportării la funcţionare a diferitelor instalaţii existente, planificarea şi valorificarea măsurătorilor efectuate în laborator în cadrul dezvoltărilor de inginerie chimică, trecerea la instalaţii mai mari şi construirea de noi instalaţii, dezvoltarea unor concepţii de reglare pentru instalaţii cu pat fluidizat etc. În tehnica patului fluidizat, complicitatea situaţiilor de curgere existente duce la o simplificare a formulării modelării. Această simplificare rămîne de obicei la aprecierea individuală a cercetătorului. Ca urmare există o gamă largă de modele de pat fluidizat. În articol se prezintă bazele modelării paturilor fluidizate, modelarea unor paturi fluidizate slab expandate, modelarea de paturi fluidizate din particule cu granulaţie mare, influenţa zonei de spaţiu liber asupra comportării la funcţionare a reactorului cu pat fluidizat, modelarea unor paturi fluidizate din particule cu granulaţie fină, modelarea reactorului cu pat fluidizat ţinînd seamă de efectele sorbţiei, modele de interpretare, modelul cu pat fluidizat conceput de Peters, Fan şi Sweeney, modelul cu două faze şi cel cu film etc.

WERTHER, J., Chem.-Ing.-Tech., **56**, nr. 3, mart. 1984, p. 187—196.

E.B

Cercetarea amestecării în reactoare cu funcţionare continuă cu ajutorul unor reacţii chimice. Deoarece desfăşurarea unei reacţii chimice în reactoare cu funcţionare continuă este determinată în esenţă de amestecarea fluxurilor de materiale, la prezicerea comportării reactoarelor chimice este necesară în primul rînd cunoaşterea proceselor de amestecare. În general, nu numai durata de menţinere a unui reactant în reactor este decisivă, ci şi vecinătatea lui în aparat. Chiar la o repartiţie identică a duratelor de menţinere se pot deosebi diferite cazuri limită. Se vorbeşte atunci de o microamestecare diferenţiată în aparat. Cazurile limită de microamestecare sînt o urmare a interacţiunii între convecţie, reacţie chimică şi fenomene de amestecare. Ele influenţează conversia şi selectivitatea. În articol sînt discutate cazurile limită ale microamestecării, după care sînt prezentate metodele chimice de cercetarea microamestecării, pentru reacţii de ordinul doi, reacţii consecutive concurente de ordinul doi, reacţii de ordinul zero şi reacţii autocatalitice.

DAVID, R., LINTZ, H.-G. şi VILLERMAUX, J., Chem.-Ing.-Tech., **56**, nr. 2, febr. 1984, p. 104—110.

E.B.

Influenţa aglomerării asupra proprietăţilor de filtrare a suspensiilor. La diferitele procese de filtrare din industrie, aglomerarea particulelor este o premiză esenţială pentru un grad de separare suficient de înalt în ceea ce priveşte funcţionarea economică. În articol sînt

discutate principiile fundamentale fizico-chimice ale aglomerării în suspensii, rolul agenților de floculare, proprietățile caracteristice ale aglomeratelor, tehnica de măsurare ale acestora și influența proprietăților caracteristice ale aglomeratelor asupra capacității de filtrare la diferite procese de filtrare.

KOGLIN, B., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 2, febr. 1984, p. 111—117.

E.B.

Noi dezvoltări aparative la filtre din țesături și din fibre. În timp ce în Europa au fost dezvoltate mai ales construcțiile de filtre, în S.U.A. au fost intensificate cercetările în sectorul de fibre. La toate sistemele de filtre trebuie stabilite specific vitezele de curgere. Încărcarea unui filtru este influențată specific de sistemul de spălare, de repartiția gazului brut și de mediul de filtrare (țesătură, filț de ace). În articol sînt discutate: îmbunătățirea sistemului de spălare a unui filtru, îmbunătățirea menținerii, disponibilitatea mai mare, diferitele tipuri de protecție contra exploziilor, construcții speciale de filtre, criteriile de dimensionare, precum și criteriile de comparare a costurilor.

FLATT, W., Chem.-Ing.-Teh., 56, nr. 2, febr. 1984, p. 99—103.

E.B

Apariția de autooscilații în reactoare continui cu amestecare completă: probleme de control. Este dezvoltat un model matematic pentru reactoare autotermice CSTR în scopul analizei stabilității lor, punîndu-se în evidență cîmpul valorilor parametrilor și al condițiilor de lucru care ar putea conduce la apariția de autooscilații. Sînt furnizate criteriile pentru cercetarea unor asemenea moduri de funcționare anormală, dar nu absolut periculoasă, și se discută metodologia pentru controlul unor asemenea aparaturi. Ca exemplu se discută datele cinetice, termodinamice și de lucru ale unui reactor CSTR, în care are loc o reacție simplă în fază lichidă.

BIARDI, G., MEOTTI, C., PELLEGRINI, L. și ROVAGLIO, M., Ing. Chim. Ital., 19, nr. 11—12, noiemb.-dec. 1983, p. 105—110.

E.B.

Calcularea celulelor electrolitice cu comportarea de curgere a unor reactoare cu agitare staționare cu funcționare continuă. Reactoarele electrochimice pot fi considerate în multe cazuri de aplicare drept reactoare cu agitare staționare, continue, amestecarea realizîndu-se prin agitare, circulație forțată a electrolitului sau circulație naturală a electrolitului prin acțiunea gazelor dezvoltate. Pentru efectuarea economică a unui proces electrochimic au importanță următorii parametri: conversia, randamentul de curent, debitul masic, randamentul spațiu-timp, consumul specific de energie. Pe baza relațiilor pentru balanța de materiale, au fost deduse ecuații electrochimice simple pentru o singură celulă și pentru o cascadă de celule în funcție de unii parametri. Pentru reacții mai complicate trebuie ținut seamă de date stabilite experimental pentru funcția randament de curent/concentrații. Pentru acest caz se propune o metodă grafică pentru calcularea cascadei de reactoare. Metoda este explicată printr-un exemplu de electrosinteză organică, și anume reducerea catodică a 2,4-diclor-4-nitrodifenileterului la amino-derivat.

THIELE, W. și SCHLEIFF, M., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 3, mart. 1984, p. 95—97.

E.B

Modelarea matematică a celulelor pentru electroliza clorurilor alcaline după procedeul cu amalgam. În literatura de specialitate se găsesc puține indicații cu privire la modele matematice ale celulelor pentru electroliza clorurilor alcaline după procedeul cu amalgam. În articol se discută un model matematic simplu, care, pornind de la bilanțuri de materiale, de căldură și de tensiune, permite stabilirea unor stări de funcționare a celulelor pentru electroliza clorurilor alcaline după procedeul cu amalgam. Evaluarea matematică a modelului se face cu ajutorul unui sistem de ecuații diferențiale, calculîndu-se iterativ, la fiecare etapă de calcul, densitatea de curent în dependență de valorile actuale de concentrație și temperatură. Rezultatele obținute cu modelul propus sînt în bună concordanță cu datele experimentale, cea mai bună concordanță constatîndu-se la o distanță dintre electrozi de 7 mm și o parte relativă de gaz de 0,214. În general, se poate realiza o scădere a consumului de energie atunci cînd se reduc spațiile dintre electrozi, conținutul de gaz din spațiile dintre electrozi și prin rezoluția straturilor de gaz de pe electrozi.

ZIMMER, A. și FRANKE, L., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 2, febr. 1984, p. 64—69.

E.B.

Extracția bismutului (III) din soluții acide cu ajutorul unor amine cu catenă lungă în solvenți organici. La dezagregarea unor minereuri cît și la obținerea unor metale neferoase rezultă soluții ce conțin acidocomplecși ai diferitelor metale. Probleme analitice, respectiv industriale, sînt legate fie de o îmbogățire fie de o separare a unei componente metalice sau a mai multor. Autorul a urmărit în ce măsură amine cu catene lungi sînt capabile să extragă acidocomplecși de bismut în soluții acide. Ca acizi au fost testați HCl, H_2SO_4 și HNO_3, concentrația în acid variindu-se între 0,05 și 4,0 mol . l^{-1}. Gama de solvenți organici a fost largă. Condițiile de extracție au fost menținute identice pentru toate testele. S-a constatat că extracția bismutului din soluții de acid sulfuric sau acid azotic nu este satisfăcătoare, dar în soluții clorhidrice rezultatele au fost foarte bune, fiind însă dependente de concentrația acidului. Cu creșterea concentrației sării de amină crește mult randamentul extracției. O ridicare de temperatură scade randamentul de extracție. Dintre solvenții organici, cele mai bune rezultate au fost obținute cu tributilfosfat.

SCHADE, W., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 3, mart. 1984, p. 108—109.

E.B.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Depunerea de cupru în reactoare electrochimice cu pat fluidizat și flux încrucișat. Reactoarele electrochimice cu pat fluidizat prezintă multe avantaje față de tipurile clasice cu electrozi plani: suprafața reactivă specifică cu mult mai mare; coeficienți de transfer de masă și de căldură de la soluție la electrozi cu valori mult mai mari; posibilitatea de a lucra continuu; contaminare mai mică a electrozilor, făcînd posibil lucrul cu soluții mai contaminate; etc. În articol sînt prezentate concluziile unei cercetări experimentale cu privire la depunerea de cupru în două reactoare electrochimice cu pat fluidizat și cu configurație încrucișată. S-au folosit două reactoare diferite ca dimensiuni și s-au utilizat soluții de compoziții variate. Scopul a fost urmărirea eficienței faradice și celei energetice. Se remarcă înalta potențialitate obținută.

RIZZO, C. și BARTOLOZZI, M., Chim. Ind. (Milano), 66, nr. 1, ian. 1984, p. 7—12.

E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Caracterizarea produselor extractibile din două euforbii din Sardinia. Uleiurile din unele specii de plante de tipul *Euphorbia* au atras atenția în ultima decadă ca materii prime industriale. Într-o lucrare anterioară, autorii au prezentat rezultatele preliminarii cu privire la extracția cu solvenți a compușilor organici din *Euphorbia lathyris* și *Euphorbia characias*, două plante care cresc sălbatec în Sardinia. În prezenta lucrare, ei anunță identificarea și distribuția unora din compușii principali din fracțiunile uleioase obținute de la cele două specii de *Euphorbia* menționate. Astfel, extractele cu hexan-etanol au dat 8,1%-greutate de fracție uleică, în cazul *E. lathyris*, și 7,5%-greutate fracție uleică în cazul *E. characias*, în care predomină esteri negliceridici. De asemenea s-a constatat prezența unor cantități mari de alcooli triterpenici și de cantități mici de fitosteroli.

Atenţia autorilor a fost îndreptată spre componentele importante din uleiurile extrase din cele două specii de euforbii, care apar în concentraţii convenabile pentru aplicare în industrie. Utilizarea unora din aceste produse este discutată pe scurt.

CONTI, L., BOTTEGHI, C., ALAMANNI, U., CARIA, P. şi DE LUCA, G., Chim. Ind. (Milano), 65, nr. 12, dec. 1983, p. 753—757.

E.B.

Îmbunătăţirea calităţii antioxidantului pentru lubrifianţi dialchilditiofosfat de zinc prin optimizarea condiţiilor de fabricare. Dialchilditiofosfaţii de zinc sînt folosiţi ca antioxidanţi pentru lubrifianţi. În special la uleiurile de motoare cu temperaturi de lucru între 90 şi 300°C, cerinţele în ceea ce priveşte acţiunea de protecţie a dialchilditiofosfatului de zinc sînt foarte ridicate. În R.D.G., de ani de zile dialchilditiofosfatul de zinc se obţine pe bază de pentasulfură de fosfor indigenă, alcanoli şi oxid de zinc, după un proces discontinuu în două etape. În timp ce P_4S_{10} şi ZnO reprezintă compuşi bine definiţi şi satisfăcători din punct de vedere tehnic, alcanolii sînt amestecuri multicomponente care conduc la un dialchilditiofosfat ce se descompune la temperaturi relativ mici. Ca urmare, autorii au efectuat cercetări pentru a înlocui amestecurile multicomponente de alcanoli cu alcanoli cu catene bine definite şi să obţină un dialchilditiofosfat de zinc de calitate superioară, mai ales pentru uleiuri de motoare. Acest din urmă produs (ZndTPh teh. II) a fost realizat în laborator şi în industrie prin introducerea unui amestec de hexanol teh. şi octanol teh. Temperatura lui de descompunere este cu circa 25°C mai mare decît cea a ZndTPh teh. I. Acţiunea lui antioxidantă este mai bună. Totodată, prin fabricarea de ZndTPh teh. II s-a micşorat durata de reacţie şi s-a îmbunătăţit capacitatea de filtrare a produsului.

BÜCHNER, R., BRENDEL, H., ALTMANN, F., ZIMMERMANN, V., GROSCH, D. şi OCHLER, R., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 3, mart. 1984, p. 110—112.

E.B.

Recircularea HNO_3 cu economisire de energie la producerea fibrelor de poliacrilonitril. Pentru producerea de fibre poliacrilonitrilice, la una din cele mai importante fabrici textile, s-a construit o nouă instalaţie de recirculare a HNO_3, ceea ce a făcut ca necesarul de abur de pînă acum să scadă aproape cu 50%. În acelaşi timp, s-a reuşit să se reducă considerabil în multe privinţe, poluarea de pînă acum a mediului înconjurător, micşorîndu-se pe de o parte emisia gazelor reziduale de ardere, dar mai cu seamă a gazelor reziduale nitroase şi a acidului azotic impurificat, cu peste 80%. În afară de aceasta, au putut fi rezolvate o serie de alte probleme. Astfel: utilizarea de noi materiale, de exemplu, a permis creşterea capacităţii instalaţiei; cheltuielile pentru lucrările de reparaţii curente au fost mult micşorate, iar poluarea mediului înconjurător a fost restrînsă în urma reducerii apreciabile a cantităţii de deşeuri rezultate.

PLINKE, H., Chem. Ind. 107, (XXXVI), nr. 1, ian. 1984, p. 32—35.

A.W.

MEDICAMENTE

Granularea în malaxoare de mare viteză. În scopul elucidării influenţei parametrilor de proces şi de produs asupra creşterii granulei în timpul fazei de malaxare, se examinează un proces de granulare la scară-pilot într-un malaxor de mare viteză, ca materii de bază utilizîndu-se fosfat acid de calciu şi lactoză. Se urmăreşte pentru ambele substanţe efectele timpului de malaxare, a vitezei agitatorului şi a automatizării adăugării soluţiei de liant asupra creşterii granulei şi distribuţiei de lichid şi se investighează efectele cantităţii de soluţie de liant adăugată, în cazul fosfatului de calciu constatîndu-se că viteza de creştere a granulelor de fosfat de calciu în timpul malaxării se măreşte la o mică creştere a conţinutului în umiditate şi la o viteză mai mare a agitatorului. De asemenea, se constată că mărimea granulei creşte considerabil în timpul procesului de malaxare. Granularea lactozei este mai puţin influenţată de condiţiile de proces prezentînd granule aproape constante în timpul procesului de malaxare. Creşterea mărimii granulei în timpul acestui proces depinde deci de natura materiilor prime. Mecanismul creşterii poate fi descris ca o formare iniţială de aglomerate în timpul umectării, influenţată de către conţinutul în umiditate şi în mai mică măsură de viteza agitatorului. În cazul ambelor substanţe, creşterea controlată şi mărimea granulei uniforme, ca şi adăugarea în bune condiţii a fazei lichide, pot fi obţinute numai cînd distribuţia de lichid este omogenă, ceea ce se poate asigura numai prin automatizarea acestei operaţiuni.

Von BICKEL, H. ş.a., Pharm., 46, Ind. nr. 1, ian. 1984, p. 85—101.

M.M.

Stabilitatea unor soluţii apoase conţinînd antibiotice β-lactamice şi tiopronină. Analiza cineticii de ordinul pseudo-întîi a degradării unor antibiotice β-lactamice în prezenta tioproninei (Mucolysin) reliefează că dintre cele patru antibiotice testate: cefaloridina, cefuroxim, ampicilină şi flucloxacilina, primele două prezintă o bună stabilitate în soluţie apoasă atît ca atare cît şi în asociere cu aceasta. Ampicilina nu este foarte stabilă în soluţie apoasă şi devine foarte instabilă în prezenţa tioproninei, iar flucloxacilina, care este foarte stabilă în soluţie apoasă, este relativ instabilă în prezenţa tioproninei. Tiopronina prezintă o bună stabilitate în prezenţa antibioticelor β-lactamice. Cinetica de ordinul pseudo-întîi a degradării se exprimă printr-o dreaptă: $y = ax + b$, în care y = logaritmul concentraţiei, x = timpul, în ore, b = ordonată la origine, a = panta dreptei; constanta de viteză de ordinul pseudo-întîi, k, se calculează prin formula: $k = 1/t \ln \frac{Co}{c}$. Antibioticele se determină prin cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă, iar tiopronina prin colorimetrie.

SPRINGOLO, V. şi COPPI, G., Boll. Chim. Farm., 122, nr. 10, oct. 1983, p. 493—498.

M.M.

LACURI ŞI VOPSELE

Aditivi pentru producerea de cerneluri de imprimerie. La fabricarea de cerneluri de imprimerie ofset se adaugă generatori de geluri pentru realizarea unor imagini cît mai clare. Se folosesc mai ales octoaţi de aluminiu, alcoxizi şi, parţial, adaosuri tixotropante. Gelurile obţinute în acest mod sînt stabile timp mai îndelungat şi nu-şi modifică tăria. Frigul şi temperatura mai mare (40°C) nu au influenţă negativă asupra lor. Important pentru cernelurile offset este conţinutul de umiditate; de obicei 5—8% H_2O. Viteza de gelificare poate fi mărită prin adaos de apă sub formă de emulsii apă/ulei. Pentru mărirea capacităţii de alunecare şi micşorarea abrazivităţii în maşini de imprimare se adaugă ceruri în diferite forme. În ultimul timp s-au introdus mai intensiv ceruri micronizate. Sînt menţionate avantajele şi dezavantajele unor agenţi de reticulare.

ORSINGER, K., Farbe Lack, 90, nr. 3, mart. 1984, p. 177—178.

E.B.

Măsurători colorimetrice cu ajutorul unor microprocesoare. Pe lîngă senzaţia de deschis şi de închis, ochiul poate sesiza trei iritaţii diferite de culoare: albastru, verde şi roşu. Impresia de culoare rezultă prin adiţia celor trei iritaţii pe creier. Valorile atribuite celor trei iritaţii sînt desemnate cu X, Y şi Z, conform comisiei internaţionale de iluminare CIE. Pe lîngă sistemul CIE, în practică se mai foloseşte sistemul Judd-Hunter, normat în 1976 (CIE LAB 1976). După acest sistem, L*a*b*, valoarea L* indică poziţia pe axa deschis-închis, valoarea a* se referă la axa roşu/verde, iar valoarea b* indică poziţia pe axa albastru/galben. După prezentarea principiilor fundamentale ale măsurării culorilor, în articol se descrie principiul şi mînuirea unui aparat modern pentru măsurători colorimetrice, Tricolor LFM3, scos de Dr. Bruno Lange

GmbH. Acest aparat este format din capul pentru măsurare şi instrumentul de date, dirijat cu microprocesoare. Aparatul este compact, se poate mînui cu uşurinţă şi dă rezultate exacte, astfel încît este adecvat şi pentru măsurători colorimetrice în cadrul controlului de producţie.

BRÜCKER, F., Farbe Lack, **90**, nr. 2, febr. 1984, p. 107—110.

E.B.

PETROL. PETROCHIMIE

Analiza comparativă a procedeelor de purificare a etenei. În instalaţiile de obţinere a etenei, aceasta este separată din amestecul complex rezultat la cracarea termică prin mai multe trepte de fracţionare succesive. Etapa de purificare finală este separarea etenei de etan prin superfracţionare, la care se consumă circa 40% din energia de răcire totală a instalaţiei. În valoarea totală a investiţiei, echipamentul necesar acestei separări reprezintă o parte importantă. În acest studiu se face o analiză comparativă a celor două scheme ce pot fi utilizate — fracţionarea la presiune ridicată (~20 atm) cu agent de răcire propena, în ciclu închis sau la presiune redusă (~8 atm), cu agent de răcire etena. Pentru o instalaţie de 600000 t/an etenă, se stabileşte eficienţa superioară a variantei la presiune mai mică, atît în ceea ce priveşte cheltuielile de investiţie, cît şi a costurilor de operare.

KISTER, H. Z., şi TOWNSEND, R. W., Hydroc. Process., **63**, (1), ian. 1984, p. 105—108.

T.S.

Calcularea parametrilor critici ai unor hidrocarburi şi fracţiuni petroliere cu puncte ridicate de fierbere. Datele critice publicate în literatură pentru diferite hidrocarburi sînt limitate pentru hidrocarburi pînă la C_{12}. Numai la alcani acest domeniu este depăşit. Procedeele de calcul propuse au un caracter mai mult de aproximare. Pentru determinarea parametriilor critici ai unor fracţiuni petroliere se apelează la curbe de fierbere şi densităţi. În articol se propun metode de calcul care, pentru caracterizarea hidrocarburilor, pornesc de la indicele de caracterizare a substanţei şi de la indicele de caracterizare a grupelor de substanţe, după Roth, iar la considerarea fracţiunilor petroliere ţin seamă de repartiţia respectivă a hidrocarburilor. Compararea rezultatelor obţinute cu metoda propusă cu datele din literatură arată o bună concordanţă. Parametrii unor hidrocarburi cu puncte ridicate de fierbere ar putea fi obţinuţi prin extrapolare, din date referitoare la hidrocarburi inferioare din aceeaşi serie omologă.

FRATZSCHER, W. şi LAUX, H., Chem. Tech. (Leipzig), **36**, nr. 2, febr. 1984, p. 62—64.

E.B.

Metode moderne pentru analiza suprafeţelor. În ultimii ani au dobîndit importanţă crescîndă metodele de analiza suprafeţelor, cu ajutorul cărora pot fi identificate, cu mare sensibilitate, elemente şi combinaţii pe suprafeţele sau domenii apropiate de suprafeţele unor solide. Cele mai importante domenii de aplicare a acestor analize sînt: cataliza eterogenă, fizica metalelor şi semiconductorilor, cercetări pe materiale plastice şi studii cu privire la procesele de coroziune. Articolul prezentat se referă la introducerea acestor metode în domeniul coroziunii. Se începe cu o introducere în metodele analizei suprafeţelor: ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), AES (Auger-Electron Spectroscopy) şi SIMS (Secundar Ions Mass Spectroscopy), după care se trece la exemple de aplicaţie: cercetări ESCA cu privire la folosirea de Hostacor H (un inhibitor de coroziune) pe tablă de oţel, cercetări cu privire la acţiunea diferită a unor lacuri anticorosive, cercetări ESCA pe profiluri de ferestre din Hostalit Z. După discutarea exemplelor sînt comparate tabelar avantajele şi dezavantajele metodelor ESCA, AES şi SIMS. Rezultă o diferenţă de adîncimea informaţiei, cauzată mai ales de adîncimea de pătrundere a radiaţiilor primare. Astfel, ioni Ar^+ de 5 keV pătrund numai prin una sau două poziţii de atomi pînă la suprafaţă, pe cînd fotoelectronii şi electronii Auger, datorită capacităţii lor mai mari de pătrundere, ajung la suprafaţă din straturi mai profunde, de unde rezultă o mai mare adîncime de informaţii. La identificarea elementelor, metoda SIMS s-a dovedit superioară celorlalte două metode, dar numai în cazul anumitor elemente.

HERZOG, W., Farbe Lack, **90**, nr. 2, febr. 1984, p. 102—107.

E.B.

Controlul electrochimic al oţelurilor slab aliate în privinţa rezistenţei la coroziunea pătrunsă. Pentru determinarea potenţialelor de coroziune pătrunsă ale oţelurilor slab aliate în soluţie tampon cu borat ($pH = 6{,}7$) conţinînd clorură se poate recomanda metoda potenţiodinamică cu viteze de polarizare de 15—70 mV/min. Cu creşterea gradului de aliere, la viteze de măsurare mici se măreşte tendinţa de formare a stratului pasiv şi, în comparaţie cu metoda potenţiostatică, se obţin potenţiale de coroziune pătrunsă prea pozitive. Potenţialul de coroziune pătrunsă al aliajelor de FeCr poate fi precedat de un domeniu de instabilitate caracterizat prin oscilaţii de curent. Avariile apărute la asemenea potenţiale depind de compoziţia chimică a materialului şi de incluziunile nemetalice prezente. Formarea de gaură începe la fisurile dintre matrice şi incluziune şi este accentuată de procesele coroziunii selective şi de consecinţele acestora.

GARZ, I., HUSS, U. şi BOESE, E., Korrosion, **15**, nr. 1, 1984, p. 12—19

A.W.

Studii ale coroziunii pătrunse a materialelor de implantate din oţeluri de CrNiMo. Cu ajutorul procedeelor galvanostatic şi potenţiodinamic s-a studiat rezistenţa la coroziune pătrunsă a materialului folosit pentru protezele totale ale articulaţiei coxo-femurale şi a oţelului URX2CrMoN18.12(0) destinat osteosintezei. În acest sens s-a studiat influenţa rezistenţei la tracţiune şi a rafinării prin topire electrică şi s-a făcut o comparaţie cu materialul de import corespunzător, utilizat pînă în prezent. Din rezultalele obţinute s-au tras următoarele concluzii: (a) Metoda galvanostatică furnizează date cu valoare orientativă numai în timp ce metoda potenţiodinamică permite stabilirea unor diferenţe între materialele studiate în ce priveşte rezistenţa la coroziunea pătrunsă; (b) cu creşterea rezistenţei la tracţiune are loc cel mult o uşoară micşorare a rezistenţei la coroziunea pătrunsă; (c) rafinarea prin topire măreşte rezistenţa la coroziunea pătrunsă; (d) oţelul URX2CrNiMoN18.12(0) posedă la variantele de materiale studiate o rezistenţă la coroziunea pătrunsă egală, respectiv ceva mai bună decît a oţelului de import.

WERNER, H., Korrosion, **15**, nr. 1, 1984, p. 20—32.

A.W.

Reducerea coroziunii în instalaţiile de cracare catalitică în strat fluidizat. Eficienţa instalaţiilor de recuperare a fracţiunilor gazoase de la cracarea catalitică în strat fluidizat poate fi mult redusă de fenomenele de coroziune şi murdărire. Coroziunea oţelurilor şi aliajelor de cupru şi dizolvarea hidrogenului în oţel, în secţia de recuperare a vaporilor, sînt atribuite, mai ales, contaminanţilor generaţi în reactor din compuşii cu azot şi sulf care provin din alimentare. La cracare, compuşii cu azot sînt transformaţi în amoniac şi cianuri, iar compuşii cu sulf formează hidrogen sulfurat. La condensare, faza apoasă absoarbe gazele şi devine corosivă. Cantitatea absorbită din fiecare gaz depinde de presiunea sa parţială, temperatura şi pH-ul fazei apoase. Intensitatea coroziunii, posibilitatea progresării ei în punctele de dizolvare a hidrogenului în metal depind de temperatura de cracare şi activitatea catalizatorului şi de conţinutul de contaminanţi în alimentare. Se prezintă mecanismul de acţiune a agenţilor corosivi şi metodele de control şi reducere a coroziunii prin folosirea inhibitorilor chimici.

WALKER, H. B., Hydroc. Process., **63**, nr. 1, ian. 1984, p. 80—84.

T.S.

APE REZIDUALE. POLUARE

Epurarea apelor de spălare industriale cu conținut de ulei prin microfiltrare/ultrafiltrare. În industria de prelucrare a metalelor sînt necesare procedee de spălare și de clătire pentru curățirea suprafețelor de piese tratate și îmbunătățite. Apele reziduale rezultate sînt emulsii poluate de murdării de pigmenți și ulei, care nu pot fi introduse netratate în sistemul de canalizare, date fiind restricțiile legale existente. Un procedeu des utilizat pentru epurare este ultrafiltrarea. Permeatul ultrafiltrării conține o parte din substanțele active pentru spălare și poate fi deci reutilizată în mod avantajos. Această recirculare mai are avantajul de a scuti întreprinderea de plata taxelor impuse de legi pentru apele reziduale. Dat fiind că, la recircularea permeatului, poate fi tolerat un conținut mai ridicat de ulei, alături de ultrafiltrare s-a studiat și microfiltrarea, deoarece în cazul acestei operații sînt de așteptat debite mai mari și, mai ales, un randament mai ridicat de substanțe active la spălare.

RAUTENBACH, R., SCHOCK, G. și PAUL, H., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **86**, nr. 1, ian. 1986, p. 18—23.

A.W.

Metode chimice pentru tratarea apelor reziduale. Pentru apele reziduale care conțin clase de substanțe ce sînt prea lent degradate sau componente ale căror degradare perturbează biodegradarea altor componente la concentrații prea mari sau prea mici ale poluanților, în cazul prezenței unor compuși anorganici care nu pot fi precipitați etc., tratarea se face cu ajutorul unor metode chimice, oxidative. În ordinea creșterii strictețiii condițiilor de reacții, aceste metode sînt: tratarea cu oxidanți, ca H_2O_2 sau HNO_3; oxidarea umedă cu aer sau O_2, cu ridicare de presiune și temperatură; evaporarea și combustia. La alegerea oxidantului — H_2O_2 sau HNO_3 — criteriile determinante sînt conversia, mecanismul și cinetica reacției precum și considerentele economice. Oxidarea pe cale umedă se poate clasifica în linii mari în oxidarea umedă la presiune mică (la presiuni de 6 bar și temperaturi peste 120°C) și oxidarea umedă la presiune mare (la presiuni pînă la 200 bar și temperaturi pînă la 320°C). În cazuri speciale, apele reziduale sînt supuse unei evaporări, cînd conținutul total de solide este adus la circa 70%, după care urmează o combustie a masei îngroșate, la temperaturi de 1000—1100°C. Nu se poate vorbi de un procedeu optim, adică corespunzător cerințelor ecologice maxime și celor economice minime. Sînt necesare cercetări experimentale detaliate pentru a se putea stabili limitele și posibilitățile pentru fiecare caz în parte în vederea creerii bazei unei comparații eficace.

SIMMLER, W., Chem.-Ing.-Tech., **56**, nr. 2, febr. 1984, p. 117—121.

E.B

Posibilitățile de purificare electrochimică a gazelor reziduale. Numeroasele componente gazoase poluante ale gazelor reziduale sînt oxidabile sau reductibile și astfel, în principiu, accesibile unor conversii electrochimice. Pe această bază au fost elaborate și parțial testate chiar tehnic diferite procedee de purificare electrochimică. În articol se dă mai întîi o sistematizare a procedeelor publicate pînă în prezent. Absorbția electrochimică directă și un procedeu electrochimic-catalitic pentru desulfurarea gazelor de ardere sînt tratate mai detaliat. O evaluare a consumului energetic al acestor două procedee arată că, în principiu, ele sînt competitive cu alte procedee umede pentru purificarea gazelor.

KREYSA, G. și KOCHANEK, W., Chem. Ind., **107** (XXXVI), nr. 1, ian. 1984, p. 45—47.

A.W.

Rapida creștere a cheltuielilor de protecție a mediului înconjurător în industria chimică. 1 și 2. În anii din urmă, în R.F.G. a intrat în vigoare un sistem cuprinzător de legi și regulamente privind protecția mediului înconjurător. În urma amendamentelor aduse regulamentului de control al poluării aerului, este de așteptat o îngustare drastică a valorilor de emisie referitoare la instalațiile industriale. Din acest motiv, o atenție deosebită trebuie acordată discuției aspectelor de cost ale măsurilor de protecție a mediului. Totuși, pînă în prezent, nu se dispune decît de date și estimări globale cu privire la impactul impunerii obligațiilor de protecție a mediului asupra calculelor de cheltuieli și venituri ale companiilor din industria chimică. În prima parte a referatului se tratează corelațiile dintre cheltuielile aferate protecției mediului și evoluția veniturilor la o mare întreprindere din industria chimică din R.F.G. În partea a II-a, autorii comentează probleme de actualitate legate în special de poluarea aerului prin degajările de SO_2, precum și de relația dintre protecția mediului înconjurător și crearea de noi locuri de muncă.

HÄBERLE, M. și GRONYCH, R., Chem. Ind. **107**, (XXXVI) nr. 1, ian. p. 42—44 (I) resp. nr. 2, feb. 1984, p. 98—100 (II).

A.W.

Tratarea cu responsabilitate a locurilor existente de depozitare a materialelor. În ultima vreme se discută intens posibila poluare a mediului înconjurător prin locurile existente de depozitare a materialelor. Ca și în cazul tuturor celorlalte argumentări implicînd probleme ale protecției mediului, nici de această dată nu lipsesc, alături de constatările obiective, afirmațiile cu caracter subiectiv. În prezentul articol se expun corelațiile ce trebuie luate în considerație în discuțiile despre locurile de depozitare existente și posibilitățile de control al potențialelor pericole pentru mediul înconjurător. Un obiectiv important constă în găsirea criteriilor de evaluare a riscurilor. În această ordine de idei, cunoașterea comportării și a efectului substanțelor individuale „pure" nu este de nici un folos. În locurile de depozitare existente, amestecurile de deșeuri pot fi pentru moment inactive, dar combinările și interacțiunile lor posibile sînt în esență necunoscute și trebuie estimate în mod diferit de la caz la caz. Întrucît reașezarea materialelor depozitate, cu sau fără un tratament al lor va fi posibilă numai în rare cazuri, se pare că ecranarea sau capsularea materialelor contaminate reprezintă măsura cea mai eficace. Chiar introducerea de bariere sub formă de pereți sau prin injecții de silicați, cimenturi bentonitice sau bituminoase sînt adesea operații costisitoare și dificile. De aceea, în afară de neutralizări, au mai fost încercate consolidări prin injectare de geluri silicatice, electrotopituri și cimenturi bentonitice și tratamentul chimic în scopul imobilizării, respectiv al distrugerii materialelor contaminante, pentru a aminti cîteva exemple de intervenție de natură chimică.

KEUNE, H., Chem. Ind., **107**, (XXXVI), nr. 2, febr. 1984, p. 96—98.

A.W.

Studiul degradării biologice a amestecurilor de motorină și hidrocarbură în apele reziduale. Autorii au examinat degradarea biologică aerobă a unui amestec ternar de hidrocarbură (*n*-dodecan: *n*-tetradecenă-(1) izopropilbenzen = 1:1:1) și a unui distilat de motorină din parafine ușoare (sistem multicomponent) în scopul obținerii de date privind desfășurarea în timp a proceselor ce au loc în ape reziduale artificiale, cu compoziție constantă. Experiențele lor au fost efectuate într-un sistem static respectiv dinamic. Pe baza rezultatelor obținute în experiențele în sistem static se constată că un timp de ședere de 30 de zile este insuficient pentru degradarea totală. Totuși, în sistemul dinamic s-a observat o biodegradare eficientă în numai cîteva zile.

PRÓDER, J. și LÉKÓ, S., Magy. Kém. Lapja, **38**, nr. 12, dec. 1983, p. 557—560.

A.W.

PROTECŢIA MUNCII

Cu privire la piroforitatea pulberilor de pirită şi de fier, cu considerente speciale cu privire la măsurile de protecţie care trebuie luate în vederea împiedicării aprinderilor pirofore. În instalaţii de producţie de gaze, sisteme de conducte, în procesul în furnal înalt şi la unele procese tehnologice speciale se pot produce pulberi, care, în contact cu aerul dar fără un surplus de căldură, reacţionează exoterm şi reprezintă surse de aprindere pentru substanţe combustibile şi amestecuri explozibile gaz/aer. Ele sînt considerate substanţe pirofore şi pot conduce la avarii. În articol sînt prezentate cunoştinţele obţinute din date de literatură şi cercetări experimentale (la institutul pentru securitatea minieră din Freiberg, R.F.G.) cu privire la piroforitatea pulberilor de pirite şi de fier. Pe baza chimismului ei, piroforitatea este considerată un caz extrem de autoaprindere, dar, în timp ce autoaprinderea este considerată independentă de timp, piroforitatea are o limitare în timp şi, în parte, este dependentă de temperatură. Comportare piroforică a fost observată la numeroase metale, mai ales la fier, precum şi la unii compuşi de sulfură de fier (pirite). Depunerile pirofore din instalaţii prin care trec gaze sînt formate de obicei din fier, oxid de fier şi pirite. Parametrii care influenţează reacţiile pirofore sînt mai ales: căldura de reacţie, respectiv de formare; suprafaţa specifică şi mărimea particulelor; perturbaţiile de reţea şi temperatura iniţială. Cel mai exact procedeu pentru identificarea piroforităţii unor pulberi din instalaţii tehnologice este metoda în absenţă de oxigen. Pe baza rezultatelor experimentale obţinute sînt făcute recomandări pentru evitarea unor aprinderi pirofore în instalaţii unde există posibilităţi de formare a unor compuşi de fier şi sulfură de fier, şi anume fie prin micşorarea piroforităţii (prin: antrenare continuă a unor cantităţi mici de oxigen în curentul de gaz; spălare discontinuă a depunerilor de substanţe pirofore: udarea unor asemenea depuneri cu apă sau cu ulei), fie prin măsuri speciale de protecţie (înlăturarea gazului combustibil înainte de contactul cu aer, prin spălare cu gaz inert sau prin spălare cu spumă).

HEMPEL, D. şi KUTZER, H. J. 35, nr. 10, oct. 1983, p. 525—529., Chem Tech. (Leipzig),

E.B.

Determinarea caracteristicilor de securitate pentru amestecuri de gaze explozive. Însemnătatea crescîndă a proceselor de oxidare în industria chimică şi petrochimică ridică şi probleme legate de evitarea unor explozii. Evaluarea pericolelor de explozie se face pe baza unor caracteristici de tehnica securităţii, cum sînt: limitele de explozie, energia minimă de aprindere şi temperatura de aprindere. Aceste caracteristici depind de tipul, concentraţia şi gradul de repartiţie al combustibilului, precum şi de temperatură şi presiune. Importante sînt relaţiile, de natură teoretică sau empirică, prin care aceste caracteristici sînt legate între ele şi dependenţa lor de parametrii de funcţionare. În articol sînt prezentate aparaturi pentru determinarea caracteristicilor de securitate: limitele de explozie, temperaturile flăcărilor şi vitezele laminare ale frontului flăcării. În continuare se discută rolul unor aditivi care, în concentraţii mici, pot influenţa în mod apreciabil întregul proces de combustie şi au deci importanţă în problemele de tehnica securităţii.

HOFMANN, H. şi SCHMIDT., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 3, mart. 1984, p. 180—186.

E.B.

Ventilaţia. Acest al doilea număr special al revistei citate mai jos consacrat ventilaţiei şi purificării aerului din locurile de muncă constituie continuarea numărului din ian.-febr. 1983 tratînd aceeaşi temă. În acest al doilea număr, subiectul este tratat în 8 capitole, dintre care se redă rezumatul primului (capitolul 4, pe întreaga lucrare). Acest capitol este consacrat aplicaţiilor specifice ale ventilaţiei în industrie. Articolele componente precizează criteriile de concepţie a sistemelor de captare în cazul cîtorva operaţii poluante sau primejdioase. Astfel, se descriu diferitele soluţii de ventilaţie menite să purifice locurile de muncă unde se vopseşte, ventilaţia cuvelor şi băilor de tratament al suprafeţelor; se tratează captarea poluanţilor rezultaţi în operaţiile de şlefuire, polizare, de suduri cu arc şi de dezbatere în turnătorii, ţinînd cont de varietatea acestor procedee. Posturile de umplere, de condiţionare, de încărcare şi de descărcare a materialelor pulverulente, benzile transportoare şi elevatoarele sînt surse de poluare ce nu pot fi neglijate, dar care adesea nu sînt tratate. Se propun pentru fiecare sursă potenţială de poluare una sau mai multe soluţii adaptate la problemă. Piesele fabricate din poliesteri stratificaţi au forme şi dimensiuni foarte variate. După ce se reamintesc diferitele tehnici şi faze ale tehnologiei răşinilor poliesterice, se dau liniile directoare pentru conceperea unui sistem de ventilaţie adaptat fiecărui tip de piesă sau fiecărui atelier. Atmosfera şantierelor în galeriile subterane este adesea puternic poluată. Sînt trecute în revistă diferitele soluţii de ventilaţie utilizate în galeriile forate cu explozivi. Ultimul articol al capitolului prezintă o metodă de măsurare a eficacităţii sistemelor localizate de captare a poluanţilor. Se prezintă un exemplu de utilizare a acestei metode pentru studiul sistemelor de captare montate pe cuvele de tratament al suprafeţelor.

AUBERTIN, G. (coordonator), Travail & Sécurité, nr. 1—2, ian.-febr. 1984, p. 3—69.

A.W.

DIVERSE

Legarea de materiale prin presare izostatică la cald. Presarea izostatică la cald este un procedeu la care se aplică concomitent o presiune mare de gaz şi o temperatură ridicată. Trei domenii de aplicare a acestui procedeu stau pe prim plan: comprimarea pulberilor de metale sau de ceramică, condensarea ulterioară („defect healing") şi sudura prin difuziune. În articol este descrisă sudura prin difuziune după procedeul de legare a materialelor prin presare izostatică, punîndu-se accentul pe procedeul de sudură prin difuziune cu presiune de gaz. Acesta deschide multiple perspective pentru legarea de materiale (legarea de corpuri solide, comprimare de pulberi cu concomitentă legare de un corp solid, comprimare şi legare concomitentă de pulberi, legare de materiale urmată de transformarea formei etc.). El este un procedeu foarte flexibil, aplicabil şi la confecţionarea de piese care nu necesită o prelucrare ulterioară sau o necesită numai în mică măsură. De asemenea este independent de forma şi poziţia suprafeţelor care trebuie legate. Rezistenţa legăturii este de ordinul de mărime al partenerului mai slab, în cazul cînd nu apare o fază casantă. Formarea unei asemenea faze poate fi, însă, evitată prin alegerea unor parametri adecvaţi.

NISSEL, CH. şi SEILSTORFER, H., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 1, ian. 1984, p. 18—23.

E.B.

Extracţia la înaltă presiune a seminţelor plantelor oleaginoase. Recent se discută tot mai mult dacă extracţia la înaltă presiune a seminţelor plantelor oleaginoase ar putea fi raţională. Ca o contribuţie la răspunsul la această întrebare, se prezintă rezultatele unor încercări pilot de extracţie directă şi prin turte de presare a seminţelor de rapiţă. Se discută datele obţinute privind randamentul în timp şi calitatea uleiului. În legătură cu aceasta sînt evaluate comparativ diferitele circuite tehnologice, inclusiv extracţia convenţională cu hexan, sub aspectul consumului de energie. În încheiere se relatează despre dezvoltarea prelucrării continue a seminţelor plantelor oleaginoase prin extracţie la presiune ridicată.

EGGERS, R. şi STEIN, W., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 86, nr. 1, ian 1984, p. 10—16.

A.W.

Carburanţi alcool-ester din gaz de sinteză. Pe lîngă eterul metil-*terţ*-butilic, alcoolul *terţ*-butilic, metanolul, etanolul şi toluenul, amestecul etanol-acetat de etil poate fi utilizat drept componentă de creştere a cifrei

octanice a benzinelor, în vederea reducerii sau eliminării complete a antidetonanților pe bază de plumb. Procedeul propus transformă gazul de sinteză direct în alcooli C_1-C_3 și esterii lor acetici, potrivit unei reacții:

$$CO + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + C_nH_{2n+1}OAc$$

în prezența unui catalizator pe bază de ruteniu. În funcție de condițiile de lucru se obține metanol, etanol, propanoli, esteri acetici ai acestora sau amestecuri ale acestor componente. Condițiile tipice de operare sînt: temperatură —220°C, presiune — 430 atm, raport molar CO/H_2—1/1.

KNIFFON, J. F., GRIGSBY, R. A. și HERBSTMAN, S., Hydroc. Process., 63, nr. 1, ian. 1984, p. 111—115.

T.S.

Considerații fizico-chimice cu privire la apă și protecția contra umidității. Protecția contra umidității este legată în esență de proprietățile specifice ale apei, a formei sale gazoase — vaporii de apă — și a formei sale solide — gheața — precum și ale soluțiilor apoase. Nu numai la protecția clădirilor ci și la protecția metalelor și altor materiale, proprietățile specifice ale apei și ale stărilor ei de agregare au rol determinant. Pe bază de date se arată că multe fenomene legate de protecția contra umidității nu pot fi înțelese fără cunoașterea comportării fizico-chimice a apei în diferitele ei forme. Legat de exemple de stricăciuni produse pe clădiri se discută cele mai importante proprietăți ale apei care pot cauza stricăciuni.

HÖSLE, R. și WEINMANN, K., Farbe Lack, 90, nr. 3, mart. 1984, p. 168—175.

E.B.

Membrane — Utilizare și tehnologie. Lucrarea face o trecere în revistă a dezvoltărilor recente din domeniul tehnologiilor de separare prin membrane aplicate în procesele de purificare a amestecurilor de gaze naturale. Cu toate că separarea și purificarea gazelor prin membrane a demonstrat avantaje economice față de tehnologiile convenționale, comercializarea instalațiilor este încă la început. Pentru a putea fi utilizată industrial, membranele trebuie să aibă eficiență de separare rezonabilă și o viteză de curgere mare. Membranele de tip asimetric, care au dovedit cele mai bune performanțe în separarea gazelor sînt compuse dintr-un strat activ foarte subțire integral combinat cu un substrat microporos. Autorul tabelează amestecurile tipice ce pot fi separate prin membranele existente și cele ce vor putea fi prelucrate în viitor. De asemenea prezintă tot sub formă de tabele o comparație între trei operații de separare a gazelor prin membrane, ilustrînd cîteva diferențe economice cauzate de parametri de alimentare, presiune, selectivitatea membranelor și numărul de trepte necesare.

SCHELL, W. L., Hydroc. Process., 62, nr 8, aug. 1983, p. 43—46,

T. S.

Din realizările Institutului de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării, Ploiești

COMPOZIȚIE DEZEMAILANTĂ

În cadrul preocupărilor privind realizarea de noi produse și noi tehnologii, valorificarea de materii prime indigene, în vederea înlocuirii produselor din import, la Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești, s-a pus la punct o tehnologie pentru prepararea unei emulsii dezemailante.

Aceasta este necesară în industria electrotehnică pentru îndepărtarea stratului de email izolator de pe capetele conductorilor izolați cu rășini poliesterice, de tipul Cu—ET_1—155, în vederea sudării.

Modul de folosire este foarte simplu și constă în imersarea obiectelor sau a porțiunilor din conductori ce urmează a fi curățite în emulsia respectivă, timp de 1—2s, după care se lasă în repaus pînă la completa exfoliere (timp de 2—10 min în funcție de natura și grosimea conductorului și a stratului izolator), după care se șterg cu o bucată de pînză sau postav.

Odată cu dezemailarea se produce și o decapare perfectă, fără nici un fel de efecte corosive, sau de altă natură, asupra conductorului și produsul prezintă următoarele avantaje:

— este realizat numai din materii prime indigene;
— se folosește la temperatura mediului ambiant 18—25°C;
— prin organizarea lucrului în sensul imersării obiectelor în serii mari se realizează o mare productivitate a muncii;
— față de produsele similare din import (gen Strip) se realizează un consum redus.

Produsul a fost testat, aplicat în producție și este folosit în continuare de o serie de întreprinderi din industria electrotehnică.

PROCES DE HIDROCRACARE A PRODUSELOR PETROLIERE GRELE LA PRESIUNE JOASĂ

Dezvoltarea procesului de hidrocracare pe plan mondial a suferit mutații, ca o consecință a costurilor mari generate dc presiunile ridicate la care se lucrează. Eforturile de cercetare ce se fac în acest domeniu au ca scop elaborarea unor catalizatori care să permită hidrocracarea la presiuni mai joase, cu performanțe similare sau ameliorate.

Față de această situație, cercetătorii de la VNII NP Moscova (U.R.S.S.) și Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinări — Ploiești (R.S.R.) au elaborat în comun un proces de hidrocracare a distilatelor grele petroliere la presiuni sub 100 atm cu performanțe foarte bune privind producerea de combustibili pentru avioane cu reacție și combustibil Diesel.

Procesul a fost experimentat la scară industrială conducînd la obținerea unor conversii ridicate, fie de petrol reactor ca produs principal, fie de motorină Diesel ca produs major. Calitatea combustibililor obținuți este la nivelul calității produselor similare de pe piața mondială.

Catalizatorii elaborați și dezvoltați de cele două institute permit o flexibilitate deosebită care poate conduce la echilibrarea balanței rafinăriilor cu profil mixt pentru obținerea de carburanți, combustibili și materii prime pentru chimizare.

Procesul a fost conceput pentru a lucra cu recirculare la extincție și nu produce reziduuri.

recenzii

L. STOICA, I. CONSTANTINESCU R. ALEXANDRU, I. LUPU, H. NAŞCU şi P. ONU: **„Chimia generală" şi analize tehnice**, Ed. Didactică şi Pedagogică, 1983, 523 pag.

Realizările remarcabile din chimie, semnalate mai ales în ultimele decenii, ca urmare a folosirii metodelor de lucru ale fizicii şi matematicii, pe de o parte, şi a implicaţiilor chimiei în dezvoltarea ştiinţei şi tehnicii, pe de altă parte, obligă pe autorii de manuale la eforturi deosebite, în vederea selecţionării şi prezentării vastului material care constituie obiectul de studiu al chimiei generale. Prezentarea materialului trebuie astfel făcută, încît să solicite în cea mai mare măsură raţiunea, judecata studenţilor şi nu memoria datelor — pentru ca aceştia să înţeleagă principiile de bază ale chimiei, legăturile cauzale dintre fenomene.

Pornind de la aceste considerente şi pe baza experienţei acumulate în cadrul activităţii didactice desfăşurate cu studenţii din profilul metalurgie, s-a elaborat cartea recenzată, cu participarea unui colectiv interuniversitar.

Destinată studenţilor din profilul metalurgie sau profile apropiate, cartea cuprinde, în cele 14 capitole, problemele fundamentale ale chimiei generale, într-o expunere la nivelul dezvoltării actuale în acest domeniu, care să-i familiarizeze pe studenţi cu bazele moderne ale chimiei, strict necesare înţelegerii şi aprofundării cursurilor de specialitate. În prima parte a lucrării (capitolele 1—7), se prezintă bazele experimentale ale teoriei atomice, structura atomilor, sistemul periodic, în corelaţie cu structura, legătura chimică în interpretare mecanic cuantică (MLV—MOM), subliniindu-se unicitatea acesteia, caracteristicile şi polaritatea legăturii chimice, proprietăţile generale ale substanţelor (electrice, magnetice, optice, stările de agregare), sistemele disperse, reacţiile chimice, energetica reacţiilor chimice, echilibrul chimic, echilibrul în soluţie (cu schimb de protoni, electroni ioni sau molecule), echilibre în sisteme omogene şi eterogene, echilibre competitive.

În a doua parte a lucrării (capitolele 7—13), se prezintă proprietăţile generale ale metalelor, inclusiv coroziunea şi metode de protecţie, proprietăţile generale ale nemetalelor şi semimetalelor, starea naturală şi metodele generale de obţinere a substanţelor elementare din compuşi, după care, se prezintă elementele cu principalii compuşi, pe blocuri: *s*, *p*, *d*, *f*, şi grupe ale sistemului periodic, insistîndu-se pe corelaţia structură-proprietăţi. Un capitol aparte, al 14-lea, tratează implicaţiile analizei termice în controlul calităţii producţiei, clasificarea metodelor analitice şi principiile analizei chimice cantitative. În prezentarea acestui capitol, s-au aplicat noţiunile teoretice cuprinse în capitolele 1—7 şi s-a ţinut seama de metodele cu cea mai largă aplicabilitate în analizele cu specific metalurgic: spectroscopie de emisie, de absorbţie, de absorbţie atomică, de raze X etc. Un număr mare de scheme şi tabele completează expunerea materialului. Lucrarea se adresează studenţilor, inginerilor din profilul metalurgie şi profil asemănător, precum şi chimiştilor care doresc să-şi împrospăteze cunoştinţele de chimie generală şi anorganică.

NELIA MIHĂILĂ

A 23-a Sesiune internaţională a fibrelor chimice 26—28 septembrie 1984, Dornbirn, Austria

Institutul Austriac de Fibre Chimice din Viena organizează cea de-a 23-a Sesiune internaţională a fibrelor chimice la Dornbirn în Austria în perioada 26—28 septembrie 1984. Se vor prezenta circa 60 de lucrări în cadrul a două secţiuni: Fibre chimice celulozice — unde se vor prezenta lucrări privind fabricarea lor cu ajutorul unor tehnici avansate, modificarea fibrelor şi aplicarea lor în amestecuri cu alte fibre chimice şi cu fibre naturale, tehnici moderne de vopsire şi de finisare a materialelor textile din fibre de viscoză sau amestecuri cu fibre de viscoză — şi secţiunea de fibre geotehnice obţinute din diferite tipuri de fibre chimice şi utilizate în materiale ţesute, neţesute şi tricotaje. Cele trei conferinţe plenare se vor referi la tehnologii generale, aspecte economice ale industriei textile şi orientări moderne de testare a materialelor textile.

Pe perioada Sesiunii se va organiza o expoziţie de geotextile, care va constitui un punct de atracţie pentru participanţi. Informaţii suplimentare se obţin de la:

Österreichisches Chemiefaser Institute
A-1041 Wien, Plösslgasse 8, Austria

Indicatori tehnico-economici '80

76. h. **Procedeul IFP Clauspol** 1500

Acest procedeu permite eliminarea hidrogenului sulfurat şi a bioxidului de sulf din gazele reziduale provenite dintr-o instalaţie Claus, la un nivel de 1500 p.p.m. bioxid de sulf.

Sulful recuperat are o puritate minimă de 99,9%.

Procedeul Clauspol se întrebuinţează, de obicei, într-o instalaţie intercalată între o instalaţie Claus şi incinerator, preluînd gazele reziduale rezultate de la instalaţia Claus, înainte ca acestea să fie introduse în incinerator.

Procedeul Clauspol constă din trecerea gazelor în contracurent cu o soluţie de polietilenglicol, cu greutate moleculară de circa 400, printr-un turn cu umplutură. În soluţie este dizolvat un catalizator, în prezenţa căruia reacţia Claus dintre hidrogenul sulfurat şi bioxidul de sulf este accelerată. Sulful format se separă prin decantare, iar vaporii de apă formaţi se evacuează împreună cu gazele purificate.

Singurele piese în mişcare în instalaţie sînt pompele de recirculare a solventului, care nu necesită operaţii de regenerare. Temperatura de lucru a instalaţiei este de 120°C.

O instalaţie Clauspol montată în continuarea unei instalaţii Claus de 100 t/zi sulf, care asigură o recuperare a sulfului de 95, 2%, costă la limita bateriei, în preţuri S.U.A. 1982, circa 1,2 mil. $ şi asigură (împreună cu instalaţia Claus) un grad total de recuperare a sulfului de 99,3%. Costul zilnic al utilităţilor, în aceleaşi preţuri, este de 90 $, iar a solventului de 60 $.

În cazul în care se urmăreşte un grad mai mic de recuperare a sulfului, şi investiţiile şi costurile de fabricaţie sînt mai reduse. Astfel, în cazul unei instalaţii Clauspol, care asigură o recuperare a sulfului, împreună cu instalaţia Claus, de care este legată, de numai 98,5%, valoarea investiţiei, la limita bateriei, este de numai 650000 $, iar costul zilnic al utilităţilor, de 60 $, şi al solventului, tot de 60 $.

Procedeul descris este aplicat industrial în 34 de instalaţii cu capacităţi corelate cu instalaţia Claus, care produce între 30 şi 800 t/zi sulf.

i. **Procedeul Sulfint**

Acest procedeu permite recuperarea sulfului prin oxidarea catalitică în fază lichidă a hidrogenului sulfurat, din gaze reziduale ce nu conţin acest compus în cantităţi mai mari de 30 g/Nm³.

Temperatura gazelor supuse purificării poate varia între 10 şi 50°C.

Hidrogenul sulfurat se elimină selectiv, cu ajutorul acestui procedeu, prin spălarea gazelor cu o soluţie conţinînd un catalizator pe baza unui complex al fierului, gazele reziduale avînd, după spălare, un conţinut remanent de hidrogen sulfurat de cîteva părţi la milion. Spălarea gazelor se realizează cu ajutorul unui tub venturi, ori cu ajutorul unui scruber, în care timpul de retenţie a gazelor este sub 0,1 s.

Sulful elementar format este evacuat din scruber, împreună cu fluidul de spălare. Din scruber, fluidul de spălare este introdus într-o coloană de oxidare cu aer, în care catalizatorul este regenerat, iar sulful se aglomerează. Separarea acestuia are loc într-un bazin de decantare, de unde fluidul de spălare este recirculat, din nou, în scruber. Recuperarea sulfului se face prin uscare şi spălare pe centrifugă.

Fluidul de spălare ce rezultă din centrifugare se introduce într-o instalaţie de osmoză inversă, pentru a separa complexul de fier, folosit drept catalizator, de apa de spălare şi sărurile formate prin reacţii secundare.

Unul din principalele avantaje ale acestui procedeu constă în faptul că lichidul de spălare este lipsit de toxicitate, iar investiţia specifică este foarte redusă, chiar şi în cazul unor instalaţii de capacităţi mici. Procedeul descris este aplicat în două instalaţii.

j. **Procedeul Selectox**

Acest procedeu constă din oxidarea catalitică selectivă a hidrogenului sulfurat din gaze, în bioxid de sulf sau sulf elementar, după necesităţi, şi se aplică gazelor reziduale rezultate din instalaţiile Claus, celor rezultate din purificarea gazelor cu ajutorul aminelor, gazelor naturale sau celor rezultate din resurse geotermale.

În acest procedeu, gazele supuse recuperării sulfului sînt amestecate cu aer şi, apoi, amestecul rezultat este preîncălzit la temperatura de reacţie, cu ajutorul unui schimbător de căldură, folosind căldura de reacţie a gazelor oxidate evacuate din reactor. După preîncălzire, gazele sînt trecute prin reactorul de oxidare, umplut cu catalizator Selectox în pat fix.

În funcţie de cantitatea de aer adăugată gazelor proaspete din proces, rezultă sulf elementar sau bioxid de sulf. Hidrogenul şi metanul existent în gaze nu influenţează activitatea catalizatorului de oxidare.

În cazul în care se supun purificării gaze cu un conţinut de 0,1—5% hidrogen sulfurat, gradul de recuperare a sulfului prin acest procedeu atinge 80—90%, asigurînd o conversie totală a hidrogenului sulfurat.

În cazul în care se supun purificării gaze cu un conţinut iniţial de 5—40% hidrogen sulfurat folosind trei trepte de oxidare cu reciclare, gradul de recuperare a sulfului elementar atinge 96%, cu conversia totală a hidrogenului sulfurat.

Instalaţia Selectox este în întregime automatizată, aşa încît nu necesită pentru funcţionare decît atenţia ocazională a unui operator.

Temepratura de lucru în proces variază între 180 şi 360°C, în funcţie de conţinutul în hidrogen sulfurat, iar presiunea de lucru este cea iniţială a gazelor.

Procedeul este aplicat în două instalaţii industriale.

k. **Procedeul Transox**

Acest procedeu permite reducerea emisiunilor de bioxid de sulf din gazele reziduale rezultate din procesele de cracare catalitică, prin reducerea bioxidului de sulf, în prezenţa de catalizator, la hidrogen sulfurat, care este apoi introdus în circuitul general de recuperare a sulfului din hidrogenul sulfurat, existent pe platforma rafinăriei.

Catalizatorul folosit, denumit Transcat, captează oxizii de sulf în atmosferă oxidantă, cu formarea unui compus solid al sulfului care, prin reducere, eliberează hidrogenul sulfurat şi regenerează catalizatorul.

Procedeul a fost industrializat în două instalaţii, în S.U.A., care au confirmat, prin funcţionare, un control riguros şi stabil al conţinutului de bioxid de sulf în emisiunile gazelor reziduale, provenite de la instalaţiile de cracare catalitică.

l. **Procedeul Unisulf**

Acest procedeu permite separarea hidrogenului sulfurat din gazele acide, cu o recuperare totală a sulfului de peste 99,9%, şi se foloseşte la recuperarea sulfului din gazele reziduale rezultate din instalaţiile Claus, după conversia bioxidului de sulf la hidrogen sulfurat, precum şi din gazele reziduale rezultate din instalaţii Rectisol sau Selectox.

Procedeul Unisulf este un procedeu catalitic în fază omogenă, în care hidrogenul sulfurat este absorbit într-o soluţie de catalizator şi oxidat la sulf elementar. După absorbţie, soluţia este regenerată prin oxidare cu aer, prilej cu care sulful se aglomerează sub forma unui şlam. Separarea sulfului se face prin filtrare sau prin centrifugare. În timpul procesului, soluţia de catalizator nu suferă degradări, iar la separarea sulfului nu apar pierderi fizice.

Prin acest procedeu, se pot purifica de hidrogen sulfurat şi gaze cu un conţinut de pînă la 99% bioxid de carbon. După evacuarea gazelor din instalaţia Unisulf, conţinutul în hidrogen sulfurat rezidual nu depăşeşte 10 p.p.m.

Purificarea decurge la presiunea atmosferică şi la temperaturi de 30—50°C.

Costul unei instalaţii Unisulf, în preţuri S.U.A. 1982, la limita bateriei, este, pentru o capacitate de recuperare de 6 t sulf pe zi, de circa 4 mil. $ iar costul zilnic al utilităţilor, de circa 400 $.

Procedeul este aplicat în S.U.A., în patru instalaţii industriale, cu capacităţi de producţie între 25 şi 150 t/zi sulf elementar.

m. **Procedeul W—L de recuperare a bioxidului de sulf**

Acest procedeu constă din recuperarea sulfului sub formă de bioxid de sulf, din gazele reziduale provenite din instalaţii Claus. Bioxidul de sulf se recuperează cu un randament de peste 99%, la o concentraţie de 90—95%, şi poate fi utilizat la fabricaţia acidului sulfuric sau poate fi reintrodus în instalaţia Claus pentru obţinerea sulfului elementar.

Procedeul W—L constă din incinerarea gazelor reziduale provenite din instalaţia Claus pentru ca toţi compuşii sulfului existenţi în gaze să treacă în bioxid de sulf. Gazele fierbinţi rezultate după ardere sînt răcite, cu recuperarea căldurii, şi, apoi, trimise la un absorber de bioxid de sulf. Absorbţia are loc în prezenţa unei soluţii de sulfit de sodiu care, cu bioxidul de sulf, trece în bisulfit de sodiu. Soluţia de absorbţie, bogată în bisulfit de sodiu, este introdusă într-un evaporator cristalizator, din care, pe la partea superioară, se elimină bioxidul de sulf şi vaporii de apă, aceştia din urmă fiind separaţi într-un condensator, din care apa rezultată este reciclată.

Bioxidul de sulf separat de vaporii de apă este trimis la o instalaţie Claus, cînd se doreşte obţinerea sulfului elementar, sau la o instalaţie de acid suluric.

Pe baza evaporatorului se scurge un şlam cu cristale de sulfit, care, după diluare la concentraţia necesară, se reintroduce în coloana de absorbţie.

Evaporarea soluţiei de sulfit -bisulfit are loc la presiuni joase, pentru ca necesarul de căldură să fie minim. Oricum, acest necesar este asigurat de aburul rezultat de la răcirea indirectă a gazelor rezultate după combustie, întreaga instalaţie debitînd în afara ei aburul în exces.

Gazele purificate prin acest procedeu pot fi eliminate în atmosferă, deoarece conţinutul în bioxid de sulf rezidual după purificare este de sub 100 p.p.m. vol.

Costul unei instalaţii W—L, cuplată cu o instalaţie Claus de 200 t sulf pe zi, este de circa 1 840 000 $, în preţuri S.U.A. 1982.

Procedeul descris este aplicat industrial în 26 de instalaţii.

n. **Procedeul Bender de extracţie a mercaptanilor**

Acest procedeu permite eliminarea mercaptanilor din fracţiuni de hidrocarburi uşoare, ca: gaze de sondă lichefiate, gaze naturale lichefiate, propan, butan etc. Această eliminare constă din trecerea mercaptanilor în disulfuri, în prezenţa unui catalizator în pat fix.

Înainte de a fi trecută peste stratul de catalizator, în fracţiunea lichidă supusă purificării, se adaugă o cantitate corespunzătoare de sulf.

Acest amestec curge în reactor, în contracurent cu o soluţie alcalină diluată, menită să elimine sub formă de sulfură de sodiu ultimele urme de hidrogen sulfurat. Prin această neutralizare, viaţa catalizatorului se măreşte.

Autorii procedeului afirmă că acesta prezintă simplitate mare în exploatare, costuri reduse, investiţii mici şi că procedeul nu este nici corosiv, nici poluant.

Investiţia specifică variază în funcţie de capacitatea şi conţinutul în mercaptani, în $ pe barili şi zi, de la 50 la 125 $, iar cheltuielile de fabricaţie nu depăşesc 0,1 $/baril.

Procedeul este aplicat industrial în 98 de instalaţii, cu o capacitate de prelucrare de hidrocarburi lichide de peste 730 000 barili pe zi, mărimea instalaţiilor variind între 500 şi 45 000 barili pe zi.

o. **Procedeul Merox de extracţie a mercaptanilor**

Acest procedeu constă din purificarea de mercaptani a gazelor petroliere lichefiate şi a fracţiunilor uşoare, prin trecerea mercaptanilor în disulfuri.

În cazul gazelor petroliere lichefiate, după purificare, conţinutul în mercaptani al acestora nu depăşeşte 5 p.p.m. Purificarea constă din spălarea gazelor petroliere lichefiate cu o soluţie de hidroxid de sodiu, conţinînd catalizator Merox.

În cazul gazolinelor, purificarea constă în introducerea în acestea, în mod continuu, a unei soluţii alcaline diluate, în cantităţi de ordinul p.p.m. şi a aerului, tot amestecul fiind trecut peste un strat de catalizator Merox. Gazolina astfel prelucrată conţine, în final, sodiu sub 1 p.p.m.

În cazul purificării unor fracţiuni de hidrcarburi mai grele ca: motorina, combustibilul pentru avioane, lampantul etc., metoda este aceeaşi, numai că se folosesc cantităţi mai concentrate de soluţii de hidroxid de sodiu, ce se separă ulterior.

Procedeul descris se aplică industrial în peste 1500 de instalaţii, cu o capacitate de prelucrare totală de peste 10 mil. barili/zi.

p. **Procedeul Thiolex de extracţie a mercaptanilor**

Procedeul constă din tratarea fracţiunilor uşoare de hidrocarburi cu soluţii de hidroxid de sodiu, în operaţie automată, pentru eliminarea mercaptanilor, urmată de oxidarea mercaptanilor la disulfuri şi de separarea acestora, cu regenerarea soluţiei de hidroxid de sodiu, care se recirculă la reactor. Eliminarea disulfurilor se face ori prin separare gravitaţională, ori prin extracţie cu solvenţi.

Reactorul este echipat cu o umplutură din fibre în care curg, în echicurent, fracţiunile de hidrocarburi şi soluţia alcalină, această umplutură asigurînd un contact intim între cele două fluide, asigurînd astfel o amestecare intimă.

Procedeul Thiolex de extracţie prezintă, după afirmaţiile autorilor, următoarele avantaje:

— consum redus de energie;
— utilaje de dimensiuni reduse;
— investiţii şi spaţii reduse.

Procedeul poate fi aplicat în variante cu o singură trecere sau cu două treceri, în funcţie de gradul de purificare dorit. Pentru oxidarea soluţiilor alcaline, respectiv, a mercaptidelor la disulfuri, acestea sînt trecute printr-un scruber în care se sufiă aer. După separarea disulfurilor (de obicei prin extracţie cu solvenţi), soluţia alcalină este refolosită, la extracţia mercaptanilor.

Numărul mare de procedee de recuperare a sulfului rezidual apărute în ultimii ani constituie o confirmare a preocupărilor generale de prevenire a poluării mediului înconjurător, impusă de necesităţile obiective ale omenirii şi legiferată ca atare, în majoritatea ţărilor, şi, în paralel cu aceasta, constituie şi o nouă posibilitate de valorificare a sulfului în cadrul acţiunii generale ce se desfăşoară pe plan mondial, de valorificare cît mai completă şi mai eficientă a materiilor prime prelucrate de către industrie, în vederea compensării, cel puţin parţial, a costurilor ridicate ale materiilor prime, în general, şi a resurselor energetice, în mod deosebit.

Totodată, acest număr mare de procedee confirmă faptul că, la ora actuală, omenirea nu deţine un procedeu universal şi nici optim de recuperare a sulfului rezidual, alegerea celui mai indicat procedeu trebuind făcută în funcţie de natura produselor supuse purificării, de conţinutul în impurităţi şi de gradul de purificare urmărit.

M. L.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304.

MUZEUL NAȚIONAL AL FILMULUI ROMÂNIEI 1886

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 1 33 27 Telex: 41239, 41230

PRODUCES AND DELIVERS:

- Granulated chemical fertilizers
  — nitrogenous
  — phosphatic
  — complex
- Liquid chemical fertilizers
- Compressed and liquefied gases (NH_3, CO_2, N_2, O_2, Ar)
- Catalyzers for the ammonie industry, the sulphuric acid industry and petrochemistry
- Acids, bases and inorganic salts
- Pesticides
- Explosives and auxiliaries
- Synthetic resins and polymers
- Organic products
- Solveuts
- Photosensitive materials

EXPORTERS:

DANUBIANA
Enterprise for Foreign Trade
Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915

CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest-Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74

PRODUSE COSMETICE

LYS

- *Șampon*
- *Loțiune tonică*
- *Săpun superior de toaletă*

Produsele cosmetice din gama LYS, obținute pe bază de extract din planta «*Lisimahia numularia*», sînt destinate îngrijirii părului, avînd asupra acestuia o puternică acțiune revitalizantă
Folosirea acestor produse conferă părului luciu natural, suplețe, elasticitate

Producător:

Întreprinderea de produse cosmetice
NIVEA, Brașov
Str. Karl Marx, nr. 49

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT
București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51

1996

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București - ROMÂNIA

Nr. 8 — AUGUST 1984
vol. 35 pag. 665—776
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (8) 665—776 (1984)

1944-1984

REFERALVA

TRĂIASCĂ 23 AUGUST

PRODUSE COSMETICE

ACANTHA®

Produsele cosmetice din gama ACANTHA

- emulsie hidratantă
- cremă hidratantă de zi
- cremă nutritivă de noapte
- cremă de ochi
- şampon
- parfum de toaletă

valorifică APILARNILUL — extract biologic activ, liofilizant, obţinut din larve de trîntori şi din conţinutul nutritiv aflat în respectivele celule de fagur.

Utilizarea acestor produse asigură reglarea şi menţinerea echilibrului metabolic al epidermei, influenţînd circulaţia sîngelui la nivelul stratului germinator, menţinerea apei necesare în ţesuturile epidermei, grăbirea regenerării celulelor şi a proceselor de cheratinizare şi cicatrizare, conferind astfel elasticitatea, frînînd sau atenuînd formarea ridurilor.

Producător:

Întreprinderea de produse cosmetice
MIRAJ, Bucureşti
Str. Răcari nr. 5
Telefon 21 21 84 • Telex 10896

Exportator

CHIMIMPORTEXPORT, Bucureşti
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

august 1984
vol. 35, pag. 665—776
Chem. Abs.:
RCBUAU 35(8) 665—776 (1984)

8

COLEGIUL DE REDACȚIE

MARIA IONESCU (președinte); GAVRIL MUSCA (vicepreședinte); SEVER ȘERBAN (vicepreședinte).

FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMILIAN GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție); CAMELIA STANCIU (redactor)

G. DINU
Industria chimică în anul celei de-a 40-a aniversări a eliberării patriei 669

M. IONESCU
Cercetarea chimică — pîrghie importantă în dezvoltarea industriei chimice și a economiei naționale în România 673

Z. STANCU, G. IVĂNUȘ, M. COROBEA, C. COCIAȘU, Ș. ISBĂȘOIU, I. ANTON și E. BELIZARIE
Dezvoltarea industriei petrochimice în România în ultimele două decenii 677

S. ȘERBAN
Chimizarea gazului metan — direcție prioritară a dezvoltării producției de intermediari în industria chimică românească 683

G. BUJGOI
Preocupări și rezultate în direcția valorificării minereurilor indigene cu conținut de elemente utile 685

D. LAUDONIU
Materiale ultrapure și semiconductoare. Rolul și importanța lor în economia națională 688

D. GOIDEA
Elaborarea și dezvoltarea catalizatorilor pentru procesele de prelucrare și chimizare a țițeiului 694

S. BITTMAN, M. CORCIOVEI și V. FIEROIU
Dezvoltarea cercetărilor și a producției în domeniul elastomerilor sintetici 698

T. VOLINTIRU
Stadiul și perspectivele dezvoltării cercetărilor în domeniul prelucrării elastomerilor 703

F. STOENESCU
Cercetări în domeniul poliuretanilor în România 710

Ș. CURCĂNEANU, M. PĂTRAȘCU și P. GLÜCK
Realizări și perspective ale cercetării în domeniul policlorurii de vinil-suspensie 718

M. IONESCU, V. MOMANU, S. MATACHE și I. STAICU
Aspecte actuale ale dezvoltării cercetării și producției de fire și fibre chimice 723

E. GEORGESCU
Pesticide — direcții și perspective 727

C. SÂRBU și A. CÂRSTEA
Preocupări ale Institutului de Cercetări Chimico-Farmaceutice pentru cercetarea medicamentului original 729

L. FODOR
Industria materialelor fotosensibile — realizări și perspective 733

D. GOIDEA, I. ZÎRNĂ, G. IORDACHE și S. BALIU
Realizări în dezvoltarea producției de aditivi pentru produse petroliere 738

G. MARCU
Tehnologii chimice de depunere a unor filme metalice și semiconductoare pe suporturi dielectrice 743

E. DUMITRESCU
Realizări obținute în domeniile de activitate ale Centralei Industriale de Medicamente, Cosmetice, Coloranți și Lacuri 750

G. VÎRTEJ
Realizări și perspective în producția chimică a Centralei Industriale Rîmnicu-Vîlcea 755

O. POPA
Îngrășămintele chimice — o producție modernă și de perspectivă 758

V. ANASTASIU
Combinatul Petrochimic Borzești — unitate de bază a industriei chimice românești 760

N. POPOVICI
Dezvoltarea de noi platforme în industria chimică 763

• Brevete 682, 709, 726, 737, 767 • Cronică 668 • Documentare 768
• Recenzii 687, 717, 732, 754, 766, 767

CONTENTS

G. DINU
The Chemical Industry in the Year of the 40-th Anniversary of Our Country's Liberation 669

M. IONESCU
The Chemical Research — an Important Lever in the Development of the Chemical Industry and of the National Economy in Romania 673

Z. STANCU, G. IVĂNUŞ, M. COROBEA, C. COCIAŞU, Ş. ISBĂŞOIU, I. ANTON, E. BELIZARIE
Development of Petrochemical Industry in Romania in the Last Two Decades 677

S. ŞERBAN
Chimization of Methane — Main Direction in the Development of Intermediates Production in the Romanian Chemical Industry 683

G. BUJGOI
Preoccupations and Results in the Field of Turning to Good Account of Indigeneous Ores Containing Utile Elements 685

D. LAUDONIU
Ultrapure and Semiconductive Materials, Their Role and Importance in the National Economy 688

D. GOIDEA
Elaboration and Development of Catalysts for the Processes of Processing and Chimization of Crude Oil 694

S. BITTMAN, M. CORCIOVEI, V. FIEROIU
Development of Research Work and of Production of Synthetic Elastomers 698

T. VOLINTIRU
Prospects of Development of Research in the Field of Elastomers Processing 703

F. STOENESCU
Research in the Field of Polyurethanes in Romania 710

Ş. CURCĂNEANU, M. PĂTRAŞCU, P. GLÜCK
Achievments and Prospects of Research Work in the Domain of Vinyl Polychloride-Slurry 718

M. IONESCU, V. MOMANU, S. MATACHE, I. STAICU
Aspects of the Development of Research and Production of Chemical Fibers and Yarns 723

E. GEORGESCU
Pesticides — Tendencies and Prospects 727

C. SÂRBU, A. CÂRSTEA
Preoccupations of the Institute of Chemical Pharmaceutical Research in the Field of New Original Drugs 729

L. FODOR
Industry of Photosensitive Materials. Achievements and Prospects 733

D. GOIDEA, I. ZÎRNĂ, G. IORDACHE, S. BALIU
Achievements in the Development of the Production of Additives for Oil Products 738

G. MARCU
Chemical Technologies for Depositing Metallic Films and Semiconductors on Dielectrical Carriers 743

E. DUMITRESCU
Achievements in the Fields of Activity of the Industrial Central for Drugs, Cosmetics, Dyestuffs and Varnishes 750

G. VÎRTEJ
Achievements and Prospects in the Chemical Production of the Industrial Central Rimnicu-Vîlcea 755

O. POPA
Chemical Fertilizers—a Modern and Prospective Production 758

V. ANASTASIU
The Petrochemical Plant Borzeşti — a Basic Unit of the Romanian Chemical Industry 760

N. POPOVICI
Development of New Platforms in the Chemical Industry 763

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Г. ДИНУ
Химическая промышленность в годы 40-ой годовщины освобождения страны 669

М. ИОНЕСКУ
Научное исследование — важный рычаг развития химической промышленности и народного хозяйства Румынии 673

З. СТАНКУ, Г. ИВЭНУШ, М. КОРОБЯ, К. КОЧИЯШУ, Ш. ИСБЭШОЮ, И. АНТОН, Е. БЕЛИЗАРИЕ
Развитие нефтехимической промышленности за последние два десятилетия в Румынии 677

С. ШЕРБАН
Химизация метана-приоритетное направление развития производства промежуточных продуктов в румынской химической промышленности 683

Г. БУЖГОЙ
Задачи и достижения в области эксплуатации местных полезных ископаемых 685

Д. ЛАУДОНИУ
Сверхчистые и полупроводниковые материалы и их роли и значение в национальном народном хозяйстве 688

Д. ГОЙДЯ
Разработка и развитие катализаторов для процессов переработки и химизации нефти 694

С. БИТТМАН, М. КОРЧОВЕЙ, В. ФИЕРОЮ
Развитие исследования и производства в области синтетических эластомеров 698

Т. ВОЛИНТИРУ
Состояние и перспективы развития исследований в области переработки эластомеров 703

Ф. СТОЕНЕСКУ
Исследования в области полиуретанов в Румынии 710

Ш. КУРКЭНЯНУ, М. ПЭТРАШКУ, П. ГЛЮК
Достижения и перспективы исследования в области суспензионного поливинилхлорида 718

М. ИОНЕСКУ, В. МОМАНУ, С. МАТАКЕ, И. СТАЙКУ
Актуальные аспекты развития исследований и производства химических волокон 723

Е. ДЖОРДЖЕСКУ
Пестициды — направления и перспективы 727

К. СЫРБУ, А. КЫРСТЯ
Задачи Института Химико-Фармацевтических Исследований по исследованию оригинальных медикаментов 729

Л. ФОДОР
Промышленность фоточувствительных материалов. Достижения и перспективы 733

Д. ГОЙДЯ, И. ЗЫРНЭ, Г. ИОРДАКЕ, С. БАЛИУ
Достижения в развитии производства добавок для нефтяных продуктов 738

Г. МАРКУ
Химические технологии наложения металлических и полупроводниковых пленок на диэлектрические подложки 743

Е. ДУМИТРЕСКУ
Достижения в рамках Промышленного Объединения Медикаментов, Косметических продуктов, Красок и Лаков 750

Г. ВЫРТЕЖ
Достижения и перспективы в химическом производстве Промышленного Объединения Рымнику-Вылча 755

О. ПОПА
Химические удобрения—современное и перспективное производство 758

В. АНАСТАСИУ
Нефтехимический Комбинат Борзешть — важное звено румынской химической промышленности 760

Н. ПОПОВИЧ
Развитие новых платформ в химической промышленности 763

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti Calea Plevnei nr. 139, 12—202, România

INHALT

G. DINU
Die chemische Industrie im Jahre des 40. Feiers der Befreiung des Vaterlandes 669

M. IONESCU
Die chemische Forschung — ein bedeutender Hebel in der Entwicklung der chemischen Industrie und der Volkswirtschaft Rumäniens 673

Z. STANCU, G. IVĂNUŞ, M. COROBEA, C. COCIAŞU, Ş. ISBĂŞOIU I. ANTON, E. BELIZARIE
Entwicklung der petrochemischen Industrie Rumäniens in den letzten zwei Jahrzehnten 677

S. ŞERBAN
Methangaschemie — Hauptrichtung der Produktionsentwicklung der Zwischenprodukte in der chemischen Industrie Rumäniens 683

G. BUJGOI
Untersuchungen und Ergebnisse auf dem Gebiet der Verwertung der heimischen Erze mit einem Gehalt von wertvollen Elementen 685

D. LAUDONIU
Hochreine und halbleitende Materiale. Ihre Rolle und Bedeutung in der Volkswirtschaft 688

D. GOIDEA
Herstellung und Entwicklung der Kathalysatoren für die Verarbeitung und Chemisierung des Rohöls 694

S. BITTMAN, M. CORCIOVEI V. FIEROIU,
Ausweitung der Forschungen und der Produktion auf dem Gebiet der synthetischen Elastomere 698

T. VOLINTIRU
Lage und Aussichten der Forschungsentwicklungen auf dem Gebiet der Elastomerverarbeitung 703

F. STOENESCU
Forschungen auf dem Gebiet der Polyurethane in Rumänien 710

Ş. CURCĂNEANU, M. PĂTRAŞCU, P. GLÜCK
Ergebnisse und Aussichten der Forschungen auf dem Gebiet des Suspensionspolyvinylchlorids 718

M. IONESCU, V. MOMANU, S. MATACHE, I. STAICU
Aktuelle Entwicklung der Forschung und der Produktion der chemischen Faden und Fasern 723

E. GEORGESCU
Pflanzenschutzmittel — Entwicklungsrichtungen und Perspektiven 727

C. SÂRBU, A. CÂRSTEA
Untersuchungen des Instituts für Chemisch-Pharmazeutische Forschungen auf dem Gebiet der originellen Arzneimittel 729

L. FODOR
Industrie der lichtempfindlichen Materiale. Ergebnisse und Aussichten 733

D. GOIDEA, I. ZÎRNĂ, G. IORDACHE, S. BALIU
Leistungen in der Produktionsentwicklung der Additive für Erdölprodukte 738

G. MARCU
Chemische Verfahren zur Auflagerung einiger Metall- und Halbleitungsfilme auf dielektrischen Unterlagen 743

E. DUMITRESCU
Ergebnisse in den Aktivitätsbereichen der Industrielen Zentrale für Arzneimittel, Kosmetika, Farbstoffe und Lacke 750

G. VÎRTEJ
Ergebnisse und Aussichten in der chemischen Produktion der Industrielen Zentrale Rîmnicu-Vîlcea 755

O. POPA
Chemishe Düngemittel — eine moderne und aussichtsreiche Produktion 758

V. ANASTASIU
Das Petrochemische Kombinat Borzeşti — Haupteinheit der rumänischen chemischen Industrie 760

N. POPOVICI
Entwicklung neuer Anlagen in der chemischen Industrie 763

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de ChimR—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

SOMMAIRE

G. DINU
Industrie chimique dans l'année du 40-e anniversaire de la libération de la patrie 669

M. IONESCU
Recherche chimique — levier important dans le développement de l'industrie chimique et de l'économie nationale en Roumanie 673

Z. STANCU, G. IVĂNUŞ, M. COROBEA, C. COCIAŞU, Ş. ISBĂŞOIU, I. ANTON, E. BELIZARIE
Développement de l'industrie pétrochimique dans les dernières deux décennies en Roumanie 677

S. ŞERBAN
Transformation chimique du gaz méthane — direction prioritaire du développement de la production des intermédiaires dans l'industrie chimique roumaine 683

G. BUJGOI
Préoccupations et résultats dans la valorisation des minnerais indigènes contenant des éléments utiles 685

D. LAUDONIU
Matériaux ultrapures et sémiconducteurs. Leur rôle et importance dans l'économie nationale 688

D. GOIDEA
Elaboration et développement des catalyseurs pour les processus d'usinage et de transformation chimique du pétrole 694

S, BITTMAN, M. CORCIOVEI, V. FIEROIU
Développement des recherches et de la production dans le domaine des élastomères synthétiques 698

T. VOLINTIRU
Etat et perspectives du développement des recherches dans le domaine de l'usinage des élastomères 703

F. STOENESCU
Recherches dans le domaine des polyuréthanes en Roumanie 710

Ş. CURCĂNEANU, N. PĂTRAŞCU, P. GLÜCK
Réalisations et perspectives de la recherche dans le domaine de la polychlorure de vinyle suspension 710

M. IONESCU, V. MOMANU, S. MATACHE, I. STAICU
Aspects actuels du développement de la recherche et de la production des fils et des fibres chimiques 723

E. GEORGESCU
Pesticides — directions et perspectives 727

C. SÂRBU, A. CÂRSTEA
Préoccupations de l'Institut de Recherches Chimico-Pharmaceutiques concernant la recherche des médicaments originaux 729

L. FODOR
Industrie des matières photosensibles. Réalisations et perspectives 733

D. GOIDEA, I. ZÎRNĂ, G. IORDACHE, S. BALIU
Réalisations dans le développement de la production d'additifs pour produits pétroliers 738

G. MARCU
Technologies chimiques de dépôt de quelques films métalliques et sémiconducteurs sur supports diélectriques 743

E. DUMITRESCU
Réalisations dans les domaines d'activité de la Centrale Industrielle de Médicaments, Cosmétiques, Colorants et Vernis 750

G. VÎRTEJ
Réalisations et perspectives dans la production chimique de la Centrale Industrielle de Rîmnicu-Vîlcea 755

O. POPA
Engrais chimiques — production moderne et de perspective 758

V. ANASTASIU
Combinat Pétrochimique de Borzeşti — unité de base de l'industrie chimique roumaine 760

N. POPOVICI
Développement de nouvelles plate formes dans l'industrie chimique 763

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

Expoziția națională a invențiilor

București, 4 – 14 iulie, 1984

În zilele de 4—14 iulie 1984, sala Dalles din Capitală a găzduit Expoziția națională a invențiilor românești, importantă manifestare a gîndirii creatoare românești, dedicată celei de-a 40-a aniversări a victoriei revoluției de eliberare socială, națională, antifascistă și antiimperialistă și celui de-al XIII-lea Congres al Partidului Comunist Român.

Încă din cele mai vechi timpuri, invențiile au fost legate nemijlocit de progresul omenirii, de civilizație și cunoaștere în domeniile de vîrf ale științei și tehnicii. Poporul român, prin geniul său creator, a contribuit în decursul timpului prin invenții, dintre care unele epocale, la propășirea civilizației umane, la progresul acesteia. Mărturii ale creativității poporului nostru, din cele mai vechi timpuri, sînt creațiile ingenioase ale tehnicii populare, aflate în muzeul în aer liber de la Sibiu, care au premers, încă de secole, multe realizări din epoca modernă, ca, de exemplu, turbina Kaplan, pentru a da un singur exemplu din nenumăratele.

Talentul creator al poporului român s-a manifestat pe deplin în anii socialismului și, în mod deosebit după cel de-al IX-lea Congres al Partidului Comunist Român, cînd mișcarea de inovații și invenții a luat o mare amploare.

În etapa actuală de dezvoltare impetuoasă a științei și tehnicii, cînd acestea sînt chemate să rezolve problemele majore ale omenirii, legate de bunăstarea acesteia, de pace și progres, invențiile românești, prin conținutul lor, prin soluțiile practice pe care le propun sînt strîns legate și răspund la tematica prezentului, fiind implementate în toate aspectele vieții contemporane. Bunăstarea și progresul unui popor se socotește după numărul invențiilor brevetate și aplicate, cît și după cantitatea de inteligență exportată materializată sub formă de licență de tehnologii, utilaje și aparatură, bunuri materiale etc.

În țara noastră, numărul invențiilor a cunoscut o creștere accentuată, continuă, de la an la an, care a dus la rezolvarea unor probleme complexe ale economiei naționale. Numărul în continuă creștere al invențiilor românești, tematica abordată reflectă profundele transformări fundamentale, care au loc în societatea noastră, evoluția transformării permanente a acesteia. Este semnificativ de arătat că, dacă într-o perioadă mai lungă, 1906—1944, totalul cererilor de brevete înregistrate la noi în țară a fost de 34 800, în perioada 1954—1965 numărul lor a fost de 12 766, pentru ca într-o perioadă fecundă din istoria noastră, 1965—1980, numărul acestora să cunoască un salt cantitativ de 52 237. De asemenea, numărul de invenții aplicate în economia națională, în perioada 1965—1983 a evoluat de la 880, în anul 1965, la 1907, în anul 1970, la 4 620 în anul 1975, la 6 300, în anul 1980, pentru ca în anul 1983 să atingă 8 243. Această activitate creatoare a condus la realizarea unor importante economii la nivel național atît prin valorile postcalculate cît și prin diminuarea continuă a importului de licențe și instalații precum și constituirea unui valoros patrimoniu de brevete pentru exportul de tehnologii.

Industria chimică, industrie de bază în dezvoltarea economică a țării, a prezentat în anii socialismului o evoluție spectaculoasă. Acest fapt este ilustrat și de numărul mare de cereri de brevete înregistrate de chimie, comparativ cu alte sectoare de activitate, prezentînd, la nivelul anului 1980, 28% din totalul înregistrărilor pe economie.

Actuala ediție a expoziției naționale a invențiilor a cuprins un număr de 1400 de invenții din ultimii 4 ani, din toate domeniile științei și tehnicii și a avut ca scop generalizarea invențiilor aplicate, precum și posibilitatea unui export de inteligență românească. Din totalul invențiilor cele mai multe, 288, i-au revenit Ministerului Industriei Chimice. Invențiile, în ansamblul lor, se refereau la rezolvarea unor probleme sau tehnologii perfecționate, de reducere a consumurilor de materii prime, materiale și energie, de raționalizare a producției, de înlocuire a unor importuri și de creștere a productivității muncii.

În cadrul acestei expoziții, un loc aparte a fost rezervat creației tinerilor inventatori prezenți cu 400 de invenții.

Cu ocazia expoziției s-au organizat mai multe dezbateri — simpozioane, la care au participat un mare număr de specialiști din cercetare, proiectare, producție și învățămînt, unde s-au dezbătut probleme majore ale creației științifice și tehnice românești.

Pentru ramura chimie s-au organizat trei dezbateri — simpozioane cu tematici legate de: „Tendințe și perspective în fabricarea catalizatorilor pentru industria petrolieră și petrochimică", „Cercetări și aspecte aplicative în domeniul polimerilor" și „Cercetări pentru realizarea și modernizarea medicamentului românesc".

Invențiilor românești din domeniul chimiei li s-au acordat, într-un cadru festiv, un număr de 39 distincții — premii și mențiuni.

Au fost premiate 12 unități de cercetare și proiectare din cadrul Institutului Central de Chimie precum și 15 unități productive aparținînd Ministerului Industriei Chimice.

Expoziția națională a invențiilor din acest an este un mod concret de afirmare a specialiștilor din cercetare, proiectare și producție față de politica partidului nostru, un nou prilej de afirmare a valorii științei și tehnicii românești, precum și o dovadă concretă a uriașului salt pe care l-a făcut România în cei 40 de ani de la eliberare și în special după Congresul al IX-lea al Partidului Comunist Român.

CORNELIU-ANTON COCIAȘU
MAGDALENA SCHENN

Industria chimică în anul celei de-a 40-a aniversări a eliberării patriei

GHEORGHE DINU
ministrul industriei chimice

Măreaţa aniversare a patru decenii de la revoluţia de eliberare socială şi naţională, antifascistă şi antiimperialistă constituie un prilej deosebit de a analiza drumul glorios străbătut de poporul român, sub conducerea partidului său comunist, spre înaltele ţeluri ale socialismului şi comunismului.

Pornind de la legităţile generale ale edificării noii societăţi şi ţinînd seama de condiţiile concrete, economice şi sociale, ale ţării noastre, Partidul Comunist Român a pus în centrul operei de făurire a societăţii socialiste industrializarea, ca bază a progresului general al patriei şi a ridicării economico-sociale a tuturor zonelor şi localităţilor, a creşterii nivelului de viaţă al poporului, a asigurării independenţei şi suveranităţii naţionale.

Dezvoltarea industriei româneşti, mai ales în anii care au trecut de la Congresul al IX-lea al partidului, se caracterizează prin amplificarea procesului de trecere de la factorii extensivi ai dezvoltării la factorii intensivi, calitativi, ai acesteia, şi a procesului de ridicare a nivelului tehnic.

În structura industriei, un loc tot mai important revine ramurilor şi subramurilor de vîrf.

Prin programele de dezvoltare din diferite etape, ca urmare a clarviziunii ştiinţifice, patriotismului înflăcărat şi încrederii în capacitatea poporului a tovarăşului Nicolae Ceauşescu, secretar general al partidului, industria chimică a avut un rol prioritar în dezvoltarea economiei, ajungînd treptat, odată cu realizarea unui profil corespunzător şi diversificat, un factor activ al comerţului exterior.

În cadrul vizitelor de lucru efectuate de-a lungul anilor în combinatele şi întreprinderile chimiei, tovarăşul Nicolae Ceauşescu a orientat dezvoltarea industriei chimice, calitatea producţiei, a indicat şi a sprijinit pătrunderea progresului tehnic, a cuceririlor ştiinţei în producţie, ceea ce a ridicat eficienţa muncii colectivelor noastre, chimia dispunînd în prezent de obiective şi capacităţi de producţie de înaltă productivitate.

Înainte de 1944, ţara noastră, deşi dispunea de numeroase categorii de materii prime, nu avea o industrie chimică dezvoltată. Cu toate că, în 1938, România se situa pe locul 6 în ierarhia ţărilor producătoare de petrol, nu se putea vorbi practic de o chimizare a acestuia. Pînă în 1944, industria petrochimică era practic inexistentă. Erau numai cîteva instalaţii mici de separare a benzenului şi toluenului după procedeul Edeleanu şi o instalaţie de izooctan. De asemenea, metanul era chimizat în cantităţi nesemnificative (negru de fum, amoniac), cea mai mare parte servind pentru încălzirea locuinţelor. După naţionalizarea principalelor mijloace de producţie, după primele planuri anuale din 1949 şi 1950, în elaborarea programelor de dezvoltare a industriei chimice a fost necesar, cu fiecare plan cincinal, să se asigure o concepţie clară, ştiinţifică privind evoluţia viitoare a acestor ramuri în raport cu cerinţele economiei naţionale.

Industria chimică românească a cunoscut, în ultimele trei decenii, o dinamică de dezvoltare dintre cele mai ridicate, depăşind ritmurile de creştere a producţiei ale tuturor celorlalte ramuri industriale. Avînd sarcina de a asigura valorificarea superioară a resurselor naturale ale ţării şi de a diversifica şi dezvolta baza de materii prime şi de produse chimice necesare celorlalte ramuri industriale şi sectoare ale economiei naţionale, industria chimică deţine în prezent un loc prioritar în ansamblul dezvoltării noastre industriale.

Producţia Ministerului Industriei Chimice, realizată în 1984, faţă de anul 1945, a fost de 190 ori mai mare. Industria chimică, în perioada 1966—1983, a înregistrat cel mai înalt ritm de creştere medie anuală dintre ramurile industriei (13,4%); ponderea Ministerului Industriei Chimice reprezintă în prezent peste 18%, faţă de 11% în anul, 1965 în totalul industriei ţării.

EVOLUŢIA PRODUCŢIEI MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE PE RAMURI

(ÎN PREŢURILE ANULUI 1983)

Ramura	U.M.	1945	1965	1984
Total producţie Ministerul Industriei Chimice	ori	1	31,0	190
Ramura Chimie	ori	1	117	1207
Ramura Prelucrării Ţiţeiului	ori	1	42,0	208
Ramura Metalurgiei Neferoase	ori	1	22	63
Ramura Construcţii de Maşini	ori	1	5	42
Ramura Săpunuri şi Cosmetice	ori	1	7	53

Din anul 1965 pînă în 1980, fondurile de investiţii repartizate industriei chimice au crescut de 5,5 ori, efortul principal fiind îndreptat spre dezvoltarea industriei petrochimice, ramură deosebit de importantă pentru industria chimică modernă.

În această perioadă de timp, punînd în aplicare politica ştiinţifică a partidului de industrializare socialistă, sub îndrumarea directă a tovarăşului Nicolae Ceauşescu, secretar general al partidului, au fost construite numeroase unităţi de mare capacitate, utilate la nivelul tehnicii înaintate, au fost dezvoltate şi modernizate majoritatea unităţilor

DINAMICA PRODUCȚIEI INDUSTRIALE LA UNELE PRODUSE CHIMICE

Produsul	1950	1965	1980	1983
Etilenă	—	100%	22 ori	26 ori
Propilenă	—	100%	80 ori	111 ori
Butanol	100%	2 ori	46 ori	50 ori
Materiale plastice și rășini sintetice	100%	210 ori	1663 ori	1763 ori
Cauciuc sintetic	—	100%	5 ori	5 ori
Fire și fibre sintetice	—	100%	43 ori	52 ori
Anvelope	100%	11 ori	24 ori	31 ori
Medicamente	—	100%	4 ori	5 ori
Detergenți	—	100%	5 ori	5 ori
Îngrășăminte chimice	100%	488 ori	4085 ori	4846 ori
Amoniac	100%	132 ori	1366 ori	1655 ori

existente. Astfel, au fost conectate la circuitul industrial noi complexe petrochimice pe platformele de la Pitești, Borzești, Ploiești, Rîmnicu-Vîlcea, Teleajen, Midia, Timișoara; combinatele de îngrășăminte chimice de mare capacitate de la Craiova, Piatra-Neamț, Tîrgu-Mureș, Turnu-Măgurele, Năvodari, Arad, Slobozia și Bacău; uzinele de fibre și fire artificiale și sintetice de la Săvinești, Brăila, Cîmpulung-Muscel, Popești-Leordeni, Suceava, Dej, Iași, Roman, Vaslui; întreprinderile pentru prelucrarea materialelor plastice de la București, Buzău, Iași, Focșani, Bistrița-Năsăud; fabricile de anvelope: „Danubiana"-București, Florești, Zalău, Drobeta, Turnu-Severin; combinatele și întreprinderile de articole tehnice de cauciuc de la București, Pitești. Tg. Jiu, Botoșani; întreprinderile de medicamente din București, de antibiotice de la Iași, „Terapia"-Cluj-Napoca; de cosmetice: „Miraj"-București, „Farmec"-Cluj-Napoca; de coloranți: „Colorom"-Codlea; de lacuri și vopsele: „Policolor"-București, Sinteza-Oradea; de produse sodice de la Govora, Rîmnicu-Vîlcea, Giurgiu etc.

O importanță majoră în asigurarea ritmului înalt de dezvoltare a industriei chimice a avut-o faptul că, în ultimele 3 decenii, s-a lărgit baza de materii prime prin utilizarea a noi resurse, colaborarea cu industria petrolieră constituind baza economică pentru dezvoltarea producției de polimeri, materiale sintetice cu o mare valoare de utilizare.

Posibilitățile chimiei moderne de a obține, prin procese chimice de transformare, o serie de produse care-și găsesc o largă utilizare ca materii prime sau ca auxiliare în alte industrii, cît și ca bunuri de larg consum pentru populație sau pentru sănătate, au determinat ca aceasta să devină un element important în introducerea progresului tehnic în toate ramurile economiei. La fiecare deceniu, volumul produselor de sinteză organică s-a triplat, industria chimică românească realizînd produse de bază ale civilizației contemporane, ca: fertilizanți, materiale plastice, elastomeri, fibre sintetice, intermediari, medicamente etc.

În acest cincinal se realizează și îmbunătățirea structurii producției pe seama produselor înalt-prelucrate, respectiv printr-o valorificare ridicată a materiilor prime și resurselor naturale ale țării. Astfel, creșterea gradului de valorificare a produselor petroliere și petrochimice se va obține prin intrarea în producție a noilor capacități de prelucrare adîncită a țițeiului și realizarea tuturor instalațiilor de prelucrare superioară, care vor fabrica sortimente mai valoroase, ca, de exemplu, noi tipuri de materiale plastice, fibre și fire sintetice de calitate superioară, noi coloranți, pesticide, noi tipuri de cauciucuri sintetice și latexuri de cauciuc etc., care conduc și la diminuarea importurilor.

Industria chimică este un important furnizor, dar, totodată, și un consumator de materii prime. Reducerea continuă a consumurilor specifice de materii prime, combustibili, energie este, un alt important obiectiv al activității noastre. O preocupare deosebită a industriei chimice a fost să realizeze economii (valutare) pe seama recuperării, refolosirii materialelor, și revalorificării acestora; astfel, în anul 1983 au fost reșapate 350 mii bucăți anvelope, au fost regenerate 30 200 t uleiuri minerale, 7 500 t cauciuc, 3 600 t polietilenă, 975 t policlorură de vinil, au fost recuperate 130 mii t acid sulfuric etc. În același timp, sarcinile stabilite de Conferința Națională a Partidului și indicațiile tovarășului Nicolae Ceaușescu privind programul de intensificare a recuperării și valorificării materialelor refolosibile au fost înfăptuite. Valoarea produselor recuperate și refolosibile din trimestrul I al acestui an este egală cu cea din întregul an 1980, azi fiind recuperate peste 90 de produse, unele reprezentînd valoroase materii prime.

Este necesar să se acționeze cu toată fermitatea pentru înfăptuirea integrală a prevederilor privind recuperarea resurselor energetice. Trebuie terminate într-un timp cît mai scurt lucrările de investiții, în primul rînd la instalațiile menite să contribuie la modernizarea unor capacități existente, la ridicarea gradului de valorificare a materiilor prime. În acest scop, se are în vedere, în principal, punerea în funcțiune a noilor instalații de recuperare prevăzute în planul de investiții (pentru recuperarea platinei din catalizatori uzați, pentru recondiționarea benzilor de transport uzate, recuperarea plumbului din piese uzate etc.).

Dintre preocupările de bază ale industriei chimice în ultimele două decenii se menționează îmbunătățirea nivelului tehnic și calitativ al producției, reducerea consumurilor de materii prime, de combustibil și energie și valorificarea superioară a materiilor prime și materialelor, creșterea productivității muncii și intensificarea căilor de acțiune pentru reducerea mai accentuată a costurilor materiale.

Aplicarea cu strictețe a prevederilor noilor programe de îmbunătățire a calității produselor și de creștere a productivității muncii va asigura mărirea eficienței produselor chimice românești la nivelul tehnicii mondiale.

Participarea României în circuitul economic mondial și la diviziunea internațională a muncii este unul dintre instrumentele valorificării mereu crescînde a resurselor noastre naturale și a potențialului de creație și de muncă al țării, al conectării active a României socialiste la fluxurile de schimburi economice internaționale.

Evoluția ascendentă a exportului de produse chimice se caracterizează prin diversificarea și creșterea în același timp a numărului de produse de mic tonaj, care valorifică din ce în ce mai bine materiile prime și încorporează mai multă creativitate, care contribuie la o eficiență valutară ridicată.

În cincinalul 1981—1985, volumul exportului de produse chimice românești va crește de circa 9 ori, față de realizările cincinalului 1966—1970. În aceeași perioadă, ponderea exportului de produse chimice în volumul total la export al țării va crește de la 7,6% în 1965 la peste 25% în 1984.

Nomenclatorul de export al industriei chimice românești s-a îmbogățit cu noi grupe de produse cu grad ridicat de prelucrare și cu valoare unitară mai ridicată, create de Institutul Central de Chimie, dintre care amintim: cauciuc poliizoprenic, clorură de cianuril, ciclohexilamină, pesticide, noi sortimente de fibre, catalizatori, auxiliari textili, îngrășăminte chimice lichide etc.

Pentru dezvoltarea industriei chimice a fost necesar, în primul rînd, să se dezvolte ingineria chimică, legată direct de cercetarea științifică în acest vast domeniu de activitate. Complexitatea temelor de cercetare aplicate în producție a crescut de la an la an, fapt ilustrat de valoarea produselor obținute, care în anul 1980 era de circa 20 de ori mai mare decît valoarea produselor obținute în 1970.

Prin orientarea permanentă spre rezolvarea problemelor majore ale activității productive, spre realizarea de tehnologii moderne de înaltă eficiență, care să valorifice la maximum materiile prime și energiile consumate, spre obținerea unor produse de calitate și valoare ridicată, cercetarea chimică românească s-a afirmat și a fost recunoscută atît pe plan intern, cît și pe plan internațional. Realizările dobîndite pînă acum, ca și întreaga concepție a dezvoltării cercetării noastre chimice poartă amprenta remarcabilei activități științifice și organizatorice a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, a hotărîrii și consecvenței cu care a orientat munca de cercetare spre soluționarea problemelor prioritare ale industriei chimice. Această contribuție se reflectă în preocuparea constantă a specialiștilor din Institutul Central de Chimie de a îmbunătăți tehnologiile existente, sub raportul reducerii consumurilor specifice de materii prime și energetice, de a diversifica producția în scopul înlocuirii importurilor cu produse românești.

INSTALAȚII ÎN FUNCȚIUNE REALIZATE PE BAZĂ DE TEHNOLOGII ȘI PROIECTE ROMÂNEȘTI

U.M.	1945	1965	1984
Număr	1	180	1850

Lucrările de cercetare fundamentală și aplicativă ale tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu au condus la crearea și dezvoltarea unui domeniu de cea mai mare importanță pentru economia națională, concretizat în marile instalații industriale care funcționează la Pitești, Brazi, Timișoara.

Cercetările referitoare la: polimerizarea stereospecifică a izoprenului și a butadienei, terpolimeri etilenă—propilenă, polimerizarea anionică, sinteza unor plastifianți rășini de hidrocarburi, sinteza cauciucului transpolipentenamer, sînt cunoscute și apreciate pe plan mondial, îmbogățind literatura de specialitate.

Aplicînd cu mai multă operativitate în producție rezultatele cercetării științifice proprii, atît prin realizarea noilor produse pe instalațiile existente, prin unele îmbunătățiri la aceste instalații sau prin realizarea altora noi, numai în anul 1984 vor fi asimilate peste 220 de noi produse pentru toate sectoarele economiei noastre naționale.

Etapă hotărîtoare în realizarea programului partidului, cincinalul 1986—1990 va asigura industriei chimice intrarea într-o fază nouă, superioară, a progresului său economico-social, marcată de creșterea puternică a rolului științei și tehnologiei în toate sectoarele de activitate.

Corespunzător obiectivelor fundamentale ale dezvoltării economiei naționale în această perioadă, a fost elaborat sub directa conducere a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, Programul dezvoltării cercetării științifice și extinderii progresului tehnic în cincinalul viitor.

În industria chimică, cercetarea științifică va avea un aport hotărîtor la ridicarea parametrilor calitativi ai produselor, la creșterea gradului de valorificare a materiilor prime, la reducerea consumurilor energetice, asigurînd pentru o serie de produse niveluri peste cele ce se vor realiza pe plan mondial în aceeași perioadă.

Prin adîncirea proceselor de prelucrare secundară a ţiţeiului, se vor elabora soluţii pentru creşterea ponderii produselor albe la circa 65—70%. Se vor amplifica, totodată, cercetările pentru creşterea gradului de chimizare a gazului metan şi gazelor de sondă, pentru chimizarea cărbunilor şi gudroanelor de cocserie, precum şi în vederea obţinerii de hidrocarburi chimizabile din biomasă, metanol şi alte surse nepetroliere.

Programul prevede intensificarea activităţii de dezvoltare a chimiei de sinteză fină, pe baza materiilor prime existente în ţară, prin elaborarea de tehnologii pentru realizarea de produse cu valoare ridicată: auxiliari utilizaţi în procese de sinteză sau în prelucrarea polimerilor şi fibrelor chimice; medicamente originale, atît de sinteză, cît şi prin valorificarea principiilor active conţinute în plantele din flora spontană sau de cultură; erbicide, insecticide, fungicide nepoluante şi cu eficacitate prelungită, noi tipuri şi clase de coloranţi şi pigmenţi organici; catalizatori pentru o gamă largă de utilizatori.

Se va urmări, de asemenea, modernizarea tehnologiilor, instalaţiilor şi utilajelor din industria anorganică, îngrăşămintelor şi metalurgiei neferoase, în scopul reducerii consumurilor energetice şi al creşterii gradului de extracţie a substanţelor utile conţinute în materiile prime; concomitent cu valorificarea subproduselor tehnologice şi a energiei secundare, vor fi valorificate cercetările pentru adîncirea chimizării sării şi elaborarea de noi tehnologii de electroliză pe bază de membrane schimbătoare de ioni.

Asigurarea industriei electronice şi microelectronice cu materiale semiconductoare şi ultrapure, ceramice speciale şi reactivi, corespunzătoare exigenţelor impuse de această ramură, va constitui o preocupare majoră a cercetărilor comune din chimie şi fizică.

Industria de fibre şi fire chimice se va dezvolta prin asimilarea în fabricaţie a unor noi tipuri de fibre (poliamidă 6,6, fibre carbon, fire şi fibre metalizate etc.), precum şi prin introducerea unor tehnologii şi utilaje de prelucrare cu randamente ridicate.

Activitatea de cercetare va avea o influenţă majoră, în corelare cu programele de tipizare, asupra diversificării producţiei de prelucrate din cauciuc şi materiale plastice, corespunzător nevoilor industriei constructoare de maşini, electrotehnice, uşoare şi ale altor ramuri ale economiei naţionale. De asemenea, se prevăd extinderea utilizării biotehnologiilor, ingineriei genetice, definitivarea şi aplicarea unor procedee capabile să valorifice eficient fitomasa prin chimizare (xiloză, furfurol, celofuraj, proteine monocelulare etc.).

O caracteristică a realizării planului cincinal 1981—1985, precum şi a perioadei următoare, 1986—1990, o constituie aplicarea cercetării şi proiectării originale româneşti la realizarea de tehnologii şi instalaţii necesare economiei noastre naţionale şi pentru export.

PONDEREA VALORICĂ A PRODUSELOR CHIMICE ÎN EXPORTUL ŢĂRII

U.M.	1945	1965	1984
%	—	7,6	25

În cincinalul 1986—1990, estimările privind dezvoltarea industriei chimice au în vedere un ritm mediu anual de creştere a producţiei de 8,5—9,0%, în condiţiile trecerii hotărîte de la chimia de volum la cea de sinteză fină, luîndu-se în considerare sporuri importante la produse de mic tonaj — care valorifică superior materiile prime — şi limitarea fabricaţiei la unele produse energointensive.

Cantităţile şi sortimentele de materiale plastice, răşini şi cauciucuri vor cunoaşte creşteri substanţiale, realizîndu-se noi sortimente de valoare ridicată, care să asigure necesarul intern şi, totodată, un export mai eficient. Prin dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte, pesticide, medicamente de uz veterinar, biostimulatori, vom asigura agriculturii şi zootehniei o gamă mai largă de produse şi în cantităţi sporite. Vom intensifica activitatea de asimilare a unor produse din domeniul pesticidelor, în special pentru produsele de vîrf în acest domeniu. Paralel cu creşterea producţiei fizice, la toate sortimentele s-a prevăzut un grad ridicat de înnoire, ceea ce va duce la îmbunătăţiri calitative ale produselor, la reducerea costurilor de fabricaţie şi la creşterea eficienţei generale a activităţii în industria chimică.

★

Caracteristica esenţială a perioadei actuale de dezvoltare a industriei chimice din ţara noastră o constituie fabricarea cu prioritate a produselor cu înaltă eficienţă economică, de sinteză fină şi mic tonaj, cu consumuri energetice reduse, precum şi a acelor produse care conduc la eliminarea unor importuri, majorarea nivelurilor la produsele înalt-prelucrate şi valorificarea lor într-o structură optimă din punct de vedere economic.

★

În aceste momente de înălţător patriotism, cînd sărbătorim glorioasa zi de 23 August, exprimăm întreaga noastră gratitudine şi cele mai calde mulţumiri pentru sprijinul permanent şi multilateral pe care secretarul general al partidului, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, îl acordă industriei chimice, în vederea îmbunătăţirii continue a activităţii pe care o desfăşurăm.

Toţi oamenii muncii din industria chimică se angajează în faţa tovarăşului Nicolae Ceauşescu, secretar general al partidului, să acţioneze şi în continuare, cu toată hotărîrea şi capacitatea de muncă, pentru realizarea exemplară a sarcinilor ce le revin pe acest an şi pe întregul cincinal, pentru traducerea în viaţă a hotărîrilor Congresului al XII-lea al partidului, pentru sporirea contribuţiei chimiei la dezvoltarea intensivă a economiei naţionale, la creşterea bunăstării întregului popor.

MARIA IONESCU

Cercetarea chimică — pîrghie importantă în dezvoltarea industriei chimice și a economiei naționale în România

C.Z.: 66.001.891

Industria chimică românească a marcat un ritm puternic de dezvoltare în perioada care a trecut de la Congresul al IX-lea al Partidului Comunist Român. Cercetarea chimică românească a pus la dispoziția industriei numeroase tehnologii originale în domenii de vîrf, ca: polimeri, sinteză organică fină, substanțe de înaltă puritate, catalizatori etc. Pentru perioada 1986—1990, se prevede ca dezvoltarea industriei chimice românești să se bazeze aproape în întregime pe concepție proprie, cercetarea extinzîndu-și domeniile pentru satisfacerea noilor cerințe ale economiei naționale, calitativ, cantitativ și sortimental.

The Romanian chemical industry developed very much in the period which has elapsed since the 9-th Congress of the Romanian Communist Party. The Romanian Chemical research provided the industry with a great number of original technologies in such top fields as: polymers, fine chemical synthesis, high purity substances, catalysts, etc. For the period 1986—1990, the development of the Romanian chemical industry will take place almost entirely on Romanian researches, which will diversify so as to satisfy the new requirements of the national equipments, from the quality, quantity and asortment point of view.

Румынская химическая промышленность достигла высокого темпа развития в период после IX-го Съезда Румынской Коммунистической Партии. Румынское химическое исследование предоставило промышленности многочисленные оригинальные технологии в передовых областях: полимеры, тонкий органический синтез, вещества высокой чистоты, катализаторы и др. На период 1986—1990 гг. предусматривается, что развитие румынской химической промышленности будет базироваться почти полностью на собственной концепции. Исследование будет расширять свою область с цепью качественного, количественного и марочного удовлетворения новых потребностей народного хозяйства.

Dezvoltarea impetuoasă a industriei chimice românești, binecunoscută astăzi în toată lumea, a marcat un ritm puternic în perioada care a trecut de la Congresul al IX-lea al Partidului Comunist Român, rod al gîndirii revoluționare, patriotice, al capacității de clarviziune și previziune a tovarășului secretar general Nicolae Ceaușescu, președintele Republicii Socialiste România, care a orientat prioritar această ramură de bază în dependență organică cu celelalte ramuri ale economiei, fapt ce determină și asigură dezvoltarea multilaterală a țării noastre.

Coordonarea unitară a activității de cercetare științifică și tehnologică în chimie s-a realizat după concepția și cu aportul direct al tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prin înființarea, în anul 1970, a Institutului Central de Chimie, care, începînd din 1973, a cuprins și unitățile de proiectare în domeniul chimiei, principiu de organizare care și-a demonstrat eficiența și a fost extins în toate ramurile economiei naționale.

Cu contribuția directă și permanentă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, structura organizatorică în domeniul chimiei s-a perfecționat continuu, prin crearea și consolidarea de institute, centre, secții și laboratoare pe marile platforme și centrale industriale, antrenînd în activitatea de concepție specialiști din industrie. Coordonarea s-a extins și asupra activității de cercetare în chimie pe care o efectuează cadrele didactice din învățămîntul superior, activitate organizată prin integrare cu institutele de specialitate.

În prezent, Institutul Central de Chimie este alcătuit din 23 de unități de cercetare, inginerie tehnologică, proiectare și producție, cu întreaga sferă de specialități, care prin experiența acumulată

MARIA IONESCU, director general, Institutul Central de Chimie — București.

constituie o puternică bază de cercetare — dezvoltare în domeniul chimiei.

Documentele Congresului al XI-lea al Partidului Comunist Român au generat sarcini noi şi concrete pentru cercetarea ştiinţifică şi dezvoltarea tehnologică, superioare celor din etapa precedentă. Dacă, în perioada 1970—1975, realizările pe concepţie proprie au reprezentat circa 30% din total, în perioada 1976—1980 ponderea acestora a crescut, ca urmare a investiţiilor alocate în cercetare şi proiectare şi cu contribuţia nemijlocită a specialiştilor din industrie, a coordonării unitare a cercetării, la 80—82%. Pentru actualul cincinal, dezvoltarea industriei chimice se realizează în proporţie de 95% pe baza cercetării şi dezvoltării tehnologice naţionale, urmînd ca acest procent să se apropie de 100% în cincinalul următor.

Ca rezultat al valorificării şi promovării concepţiei proprii de cercetare şi proiectare, au fost realizate obiective industriale în străinătate, cum ar fi rafinăriile de la Banias — Siria, Zarqa — Iordania, Anatolia — Turcia, Complexul TSP acid sulfuric — acid fosforic de la Homs — Siria, fabrica de fibre acrilice din R. P. D. Coreeană şi altele.

Cercetarea chimică românească a pus la dispoziţia industriei numeroase tehnologii cu caracter original, făcînd obiectul a numeroase brevete înregistrate atît în ţara noastră, cît şi în străinătate. Dintre acestea, se pot enumera ca mai reprezentative următoarele:

— obţinerea elastomerilor sintetici. Dezvoltarea producţiei şi a gamei de elastomeri sintetici în R.S.R. se bazează pe contribuţia şi aportul direct, ca om de ştiinţă de reputaţie mondială, a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, care prin activitatea proprie de cercetare şi orientarea colectivului a elaborat tehnologii competitive de înaltă valoare, ceea ce a făcut posibilă dezvoltarea unuia dintre cele mai importante domenii de produse chimice necesare economiei naţionale;

— tehnologii pentru elastomerii poliizoprenic, termoplastici, terpolimeri, *cis*-1,4-polibutadienic, butadienstirenic, butadienacrilonitrilici;

— obţinerea de polimeri cu proprietăţi deosebite, cum sînt polimerii de tipul polimetacrilatului de metil, răşinilor epoxidice, inclusiv cele halogenate, răşinilor alchidice;

— procedee de prelucrare a materialelor plastice şi elastomerilor, pentru obţinerea a numeroase repere industriale, precum şi a unei varietăţi largi de bunuri de consum, în special în domeniul policlorurii de vinil, polistirenului, policarbonaţilor, polietilenei şi polipropilenei;

— tehnologii pentru sinteza monomerilor şi intermediarilor de mare tonaj, în variante tehnologice moderne, competitive, economice şi la un înalt nivel calitativ, cum ar fi procedeul pentru sinteza etilbenzenului, procedeul şi catalizatorul pentru fabricarea stirenului de înaltă puritate, obţinerea acidului adipic din ciclohexan, procedee de sinteză a aminelor alifatice şi aromatice;

— procedee de sinteză a monomerilor şi polimerilor utilizaţi la fabricarea fibrelor chimice şi crearea unei industrii proprii de fibre sintetice şi artificiale;

— tehnologii pentru medicamente de uz uman şi veterinar, obţinute prin sinteză, biosinteză sau valorificarea plantelor medicinale şi a deşeurilor acestora, inclusiv intermediarii;

— crearea unei industrii proprii de coloranţi şi pigmenţi organici, acoperind cea mai mare parte a necesarului intern şi furnizînd produse de export, inclusiv o gamă largă de intermediari;

— obţinerea detergenţilor de tip aril—alchil—sulfonici şi neionici polietoxilaţi, auxiliarilor pentru industria textilă şi de pielărie pe bază de acid acrilic şi esterii acestuia, auxiliarilor pentru prelucrarea elastomerilor şi materialelor plastice (agenţi de reticulare, antidegradanţi, agenţi de protecţie UV);

— tehnologii pentru o gamă largă de reactivi chimici şi de înaltă puritate (tip MOS şi EG), precum şi pentru industria foto;

— sinteza insecticidelor neconvenţionale (feromoni), a celor organofosforice, tiocarbonice, erbicidelor şi fungicidelor, inclusiv intermediarii specifici;

— procedeu pentru hidrofinarea uleiurilor, mărirea gradului de utilizare a materiei prime şi înlocuirea procedeelor clasice de rafinare, cu obţinerea de produse net superioare, în condiţiile eliminării gudroanelor acide;

— procedeu de hidrotratare a uleiurilor, cu obţinerea de uleiuri de motoare cu caracteristici superioare;

— obţinerea unei game largi de catalizatori pentru industria chimică şi petrochimică, inclusiv procedeele de recuperare a elementelor utile din catalizatorii uzaţi;

— tehnologii pentru obţinerea de îngrăşăminte prin atac nitric al rocilor fosfatice, a sărurilor de seleniu şi mangan, a aliajelor speciale şi a pulberilor metalice, a pigmenţilor anorganici;

— procedee de fabricare a produselor ultrapure, semiconductoare şi cu proprietăţi deosebite pentru electronică şi microelectronică;

— obţinerea anozilor cu dimensiuni stabile şi reactivarea anozilor pentru electroliza clorurilor alcaline; fericianură de potasiu şi permanganat de potasiu prin sinteză electrochimică, de asemenea adipodinitril, prin electrohidrodimerizarea acrilonitrilului, persulfaţi;

— proces şi catalizator pentru obţinerea hidrocarburilor de metanol.

Ca urmare a conducerii de înaltă competenţă ştiinţifică şi îndrumării permanente acordate de tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu, preocupările permanente ale Institutului Central de Chimie sînt concentrate în direcţia perfecţionării activităţii astfel încît să răspundă mai bine sarcinilor pe care industria chimică şi economia naţională i le pun, aşa cum sînt ele menţionate atît în programele-directivă elaborate la Congresul al XII-lea al P.C.R., precum şi în programele prioritare de dezvoltare a energeticii nucleare, industriei aeronautice, electrotehnicii, electronicii şi microelectronicii, de valorificare a zăcămintelor indigene cu conţinut redus de materii prime, de

reducere a consumurilor energetice şi de materiale, de ridicare a calităţii produselor şi de creştere a productivităţii muncii.

Aceste preocupări se referă în principal la:

— îmbunătăţirea metodologiei de cercetare în toate etapele acestei activităţi, pornind de la selectarea temelor, la elaborarea programelor, desfăşurarea cercetării de laborator, pilot, experimentări industriale, pînă la asigurarea transpunerii în producţie;

— modernizarea tehnicilor de cercetare prin ridicarea gradului de înzestrare cu aparatură modernă şi realizarea proprie a unor tipuri de aparate;

— scurtarea ciclului cercetare — producţie, prin folosirea tuturor posibilităţilor pe care institutul le are la dispoziţie: concentrarea eforturilor pe direcţiile prioritare, cooperarea strînsă cercetător — proiectant-beneficiar în toate etapele elaborării tehnologiei, colaborarea cu producţia şi colaborarea interdisciplinară;

— ridicarea eficienţei cercetării, obţinerea unor valori cît mai ridicate faţă de fondurile cheltuite, reducerea relativă a cheltuielilor de cercetare prin utilizarea de instalaţii experimentale multifuncţionale şi productive, astfel concepute încît să permită obţinerea a maximum de informaţii la acelaşi volum de lucrări;

— asigurarea caracterului original al soluţiilor tehnologice, a competitivităţii lor pe plan mondial, prin indicatori tehnico-economici şi de calitate ridicaţi;

— valorificarea superioară a resurselor de materii prime de care dispune ţara noastră;

— epurarea apelor şi gazelor reziduale provenite din industria chimică şi alte ramuri ale economiei naţionale, în vederea reducerii gradului de poluare a mediului înconjurător, recuperării substanţelor utile şi reintroducerii lor în circuitul economic, reducerii consumului de apă şi raţionalizării surselor de ape reziduale.

Lucrările de cercetare cu puternic caracter de originalitate, care răspund problemelor de mare importanţă tehnică şi economică, sînt reprezentative pentru activitatea colectivelor de specialişti din unităţile Institutului Central de Chimie în direcţii prioritare, între care:

— adîncirea gradului de chimizare şi de valorificare superioară a hidrocarburilor din ţiţei, şi a gazului metan; se vor dezvolta şi finaliza cercetările complexe pentru separarea hidrocarburilor, realizarea de intermediari şi produse cu grad ridicat de prelucrare;

— perfecţionarea proceselor catalitice existente, în vederea îmbunătăţirii indicatorilor de consum energetic, extinzîndu-se procesele de cataliză omogenă şi utilizîndu-se cataliza enzimatică;

— chimizarea tuturor subproduselor de la cocserii şi a rezervelor de bioxid de carbon;

— chimizarea cărbunelui, îndeosebi, hidrogenarea, gazeificarea şi lichefierea, cu obţinerea de produse organice care actualmente se obţin numai pe cale petrochimică, precum şi cele care vizează valorificarea biomasei şi a deşeurilor agricole;

— realizarea de noi polimeri şi copolimeri cu caracteristici superioare, în special tehnopolimeri, care implică perfecţionarea procedeelor de polimerizare, folosirea de noi catalizatori, o cunoaştere mai bună a corelaţiilor structură — proprietăţi, extinderea utilizărilor;

— sinteza organică fină, care trebuie să asigure materiale moderne noi, intermediari, coloranţi, medicamente, biostimulatori, produse odorante, auxiliari pentru diferite domenii industriale;

— realizarea de noi îngrăşăminte complexe, prin tehnologii cu consumuri reduse de energie, bazate pe sisteme catalitice principial diferite de cele actuale şi pe valorificarea cît mai completă a produselor secundare din industria de îngrăşăminte;

— asigurarea unor substanţe chimice ultrapure necesare pentru tehnici şi tehnologii de vîrf, ca; electronică, microelectronică şi alte ramuri industriale;

— o deosebită importanţă se va acorda activităţii de informare în toate etapele ei, modernizării tehnicilor de cercetare prin abordarea unor probleme de către colective pluridisciplinare, matematizării şi computerizării, îmbinării strînse a aspectelor fundamentale cu cele aplicative, folosirii celor mai recente cuceriri ale ştiinţei, integrării mai avansate a cercetării ştiinţifice cu proiectarea tehnologică şi producţia;

— dezvoltarea considerabilă a cercetărilor de inginerie, participarea mai activă la întregul proces de finalizare a soluţiilor elaborate, analizarea încă din faza de selectare a temelor a eficienţei economice a tehnologiilor preconizate.

În ultimii doi ani, mai multe unităţi ale Institutului Central de Chimie au avut deosebita cinste de a primi vizita tovarăşului secretar general Nicolae Ceauşescu, preşedintele Republicii, şi a tovarăşei prim viceprim-ministru Elena Ceauşescu.

Indicaţiile valoroase şi sarcinile importante trasate cu ocazia acestor vizite s-au materializat în activitatea de cercetare — dezvoltare tehnologică, prin concentrarea eforturilor pe direcţiile prioritare ale reducerii importurilor de materii prime şi materiale, a optimizării tehnologiilor existente şi elaborării de tehnologii moderne cu consumuri reduse de energie şi materii prime, valorificării şi prelucrării avansate a bazei de materii prime indigene. În acest sens, trebuie subliniat ritmul de creştere al activităţii de microproducţie, de la circa 200 mil. lei, în 1982, la peste 400 mil. lei, în 1983, circa 600 mil. lei, în 1984, urmînd ca, în 1990, să atingă o valoare de circa 950 mil. lei şi un volum de circa 1800 de produse. Microproducţia unităţilor Institutului Central de Chimie este axată pe realizarea unor produse şi sortimente de mic tonaj, obţinute printr-un grad avansat de prelucrare a materiilor prime, cu grade de puritate ridicate, destinate reducerii importului, mai ales categoriei de produse cu valoare mare, şi exigenţe calitative speciale.

Activitatea de producţie şi microproducţie a unităţilor Institutului Central de Chimie a cunoscut o continuă creştere, fiind prevăzut un salt de la 2,2 mrd. lei, în 1984, la circa 3,7 mrd. lei, în 1990,

cu dezvoltarea producției de substanțe ultrapure, siliciu mono- și policristalin, produse pentru energetica nucleară, auxiliari acrilici, auxiliari pentru materiale plastice și fire, reactivi, coloranți etc.

Tot ca urmare a vizitelor conducerii de partid și de stat, s-a elaborat un program de măsuri cu sarcini concrete analizat la Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, în vederea aplicării mai rapide în producție a celor peste 400 de tehnologii încheiate; astfel, 23% din acestea se vor aplica în cursul anului 1984, 17% în anul 1985, 22% în anul 1986, 38% în 1988—1989, prin lucrări de investiții nominalizate în planul de dezvoltare al Ministerului Industriei Chimice.

Proiectul planului de cercetare științifică pe perioada 1986—1990 cuprinde o tematică amplă și multilaterală, materializată în peste 2000 de obiective. Repartizarea acestora pe diversele domenii ale chimiei se prezintă astfel:

— circa 30% sînt cercetări care se referă la sinteza și prelucrarea cauciucurilor și materialelor plastice, fibrelor artificiale și sintetice, rășinilor schimbătoare de ioni, substanțelor peliculogene, inclusiv auxiliarii specifici;

— circa 30% reprezintă cercetări în domeniul chimiei organice fine: medicamente de uz uman și veterinar, biostimulatori, produse odorante, coloranți și pigmenți organici, pesticide, inclusiv intermediarii specifici; auxiliari pentru industria ușoară (textilă și pielărie), construcția de mașini, reactivi organici și produse foto;

— circa 12% din obiective se referă la îngrășăminte chimice, oxizi, săruri, pigmenți anorganici, metale neferoase și rare și aliajele lor, substanțe de înaltă puritate, reactivi anorganici;

— circa 11% reprezintă cercetări în domeniul chimizării avansate a țițeiului și gazelor naturale, obținerii de catalizatori pentru industria chimică, uleiuri, lubrifianți, aditivi, inhibitori de coroziune;

— circa 5% din obiective se referă la cercetări pentru tehnologii moderne în domeniul biotehnologiilor, sintezelor electrochimice, obținerii unor surse de energie de mare eficiență;

— circa 10% sînt cercetări în vederea modernizării tehnologiilor actuale, care vizează reducerea consumurilor energetice și de materii prime, cu obținerea de produse de calitate superioară, competitive la export, protecția mediului înconjurător și recuperarea de substanțe utile din apele și gazele reziduale;

— circa 2% reprezintă elaborarea de metode moderne de analiză și control, studii de structură, realizarea de aparatură și utilaje specifice.

La definitivarea proiectului de plan cincinal, se va ține seama de indicațiile trasate de către tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, la analiza din 13 iunie, 1984, la Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, privind:

— accelerarea valorificării rezultatelor cercetării și, în primul rînd, a celor cuprinse în programele prioritare;

— selecționarea problemelor în funcție de importanța și eficiența lor economică;

— rezolvarea prioritară a tematicii care vizează creșterea productivității și calității;

— valorificarea accelerată a procedeelor de recuperare a diferitelor resurse, produse secundare și reziduuri;

— dezvoltarea chimizării gazului metan pentru obținerea de hidrocarburi superioare și produși organici cu valoare ridicată;

— o cooperare mai strînsă interdisciplinară.

Cu sprijinul susținut pe care Institutul Central de Chimie îl primește în permanență din partea conducerii Ministerului Industriei Chimice și pe baza colaborării cu centralele industriale de specialitate, sînt create condiții de materializare în producție a rezultatelor cercetărilor, precum și de desfășurare a programelor de cercetare.

Vibranta chemare formulată de secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, — la Plenara Consiliului Național al Oamenilor Muncii — de a face totul pentru ca istoricele evenimente din acest an — actul revoluționar de la 23 August 1944 și cel de-al XIII-lea Congres al partidului — să fie întîmpinate cu realizări superioare, a avut un amplu ecou în rîndul oamenilor muncii din unitățile Institutului Central de Chimie. Expresia cea mai elocventă a modului în care au înțeles să răspundă acestui imperativ patriotic, o constituie entuziasmul și angajamentul unanim de a-și aduce contribuția la înfăptuirea programului de cercetare, dezvoltare tehnologică, proiectare și producție pe anii 1984 și 1985 și pregătirea cu succes a etapei 1986—1990.

ZAMFIR STANCU
GHEORGHE IVĂNUŞ
MIHAI COROBEA
CORNELIU-ANTON COCIAŞU
ŞTEFAN ISBĂŞOIU
ION ANTON
EUGEN BELIZARIE

Dezvoltarea industriei petrochimice în România în ultimele două decenii

C.Z.: 665.6: 661.7

În lucrare se prezintă principalele direcţii de dezvoltare a industriei petrochimice din România în ultimii 19 ani, consideraţi ani de glorie *ai reconstrucţiei şi dezvoltării complexe şi multilaterale a economiei naţionale. În această perioadă, industria chimică şi în special petrochimică s-au dezvoltat într-un ritm fără precedent întrucît industria chimică a devenit furnizorul principal de surse de materii prime şi intermediari pentru alte ramuri industriale, a fost necesară valorificarea superioară a unor surse proprii de materii prime (gaze naturale, ţiţei şi derivaţi), s-a bazat pe tradiţia ştiinţifică şi tehnologică în domeniul chimiei utilizînd rezultatele cercetărilor proprii.*

The paper presents the main directions of development of the petrochemical industry in Romania in the last 19 years, considered as the most successful period of reconstruction and complex manysided development of the national economy. In this period, the chemical industry, and especially the petrochemical industry, developed tremendously, because the chemical industry has become the main supplier of raw materials and intermediates for other industrial branches. Thus, it was necessary to turn to best account some indigeneous raw materials (natural gas, oil and derivatives.) The chemical industry was increasingly based upon the Romanian scientific and technological achievements, using the results of its own scientific research.

Работа представляет главные направления развития нефтехимической промышленности в Румынии в последние 19 лет, которые являются самым плодотворным периодом восстановления и комплексного многостороннего развития национального народного хозяйства. В этот период, химическая промышленность и особенно нефтехимическая промышленность очень много развилась, потому, что химическая промышленность стала главным поставщиком сырья и последником для других промышленных отраслей. Таким образом было необходимо освоение собственного сырья (природные газы, нефть и производные). Химическая промышленность была основана все больше на румынские научные и технологические достижения, используя результаты собственных исследований.

În ultimele două decenii, hidrocarburile naturale au constituit ponderea majoritară în balanţa mondială de consum pentru energii primare şi materii prime.

Ţara noastră, avînd o tradiţie de multe decenii în domeniul exploatării şi prelucrării hidrocarburilor şi dispunînd de surse proprii necesare consumului intern, şi-a axat strategia dezvoltării industriei petrochimice moderne pe două direcţii principale şi anume: pe chimizarea superioară a gazului metan şi chimizarea hidrocarburilor rezultate prin prelucrarea integrală a ţiţeiului.

ZAMFIR STANCU, director general, Centrala Industrială de Rafinării şi Petrochimie — Brazi, Ploieşti.
GEORGHE IVĂNUŞ, şef secţie, MIHAI COROBEA ing. proiectant, ŞTEFAN ISBĂŞOIU, inginer proiectant, ION ANTON, inginer proiectant şi EUGEN BELIZARIE, inginer proiectant, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.
CORNELIU-ANTON COCIAŞU, chim. principal, Ministerul Industriei Chimice — Bucureşti.

În cele ce urmează se vor prezenta principalele aspecte tehnologice privind chimizarea acestor grupe principale de hidrocarburi.

1. Chimizarea gazului metan

Principiul fundamental al construirii combinatelor de chimizare a gazului metan a fost realizarea unor complexe integrate tehnologic şi energetic în scopul optimizării balanţelor elementelor primare — carbon şi hidrogen — prin includerea în profil a două grupe de instalaţii şi anume: instalaţii principale (de bază) şi instalaţii secundare (prelucrătoare de semifabricate sau coproduse).

Instalaţiile principale (de bază) funcţionează sau pot funcţiona prin cooperare, asigurînd echilibrarea

bilanțului tehnologic și energetic al elementelor primare prin producerea și consumul de CO, CO_2 și H_2. În această categorie sînt incluse instalațiile de: metanol, amoniac, acetilenă (prin procedeul termooxidativ), recuperare gaze purje (de la amoniac, metanol, acetilenă); instalațiile consumatoare de CO (carbonilări pentru fabricarea acizilor organici, alcooli oxo etc.) uree, fosgen și alte instalații consumatoare de CO_2.

Instalațiile secundare prelucrează produsele principale obținute în prima treaptă prin instalațiile fundamentale și care pot funcționa practic independent, ca de exemplu: acid azotic, fertilizanți, monomeri și polimeri, aldehide, anhidride, alcooli superiori, esteri și alți intermediari și produse finite.

Pe baza experienței proprii debîndite în instalațiile pilot de obținere a acetilenei petrochimice din metan — procedeul de electrocracare și procedeul termooxidativ — s-au realizat instalații industriale de mare capacitate pentru obținerea acetilenei la Combinatul Petrochimic Borzești și Combinatul Chimic Craiova.

Prin chimizarea acetilenei au fost realizate instalații industriale pentru fabricarea unor importante produse chimice de bază, cum ar fi: acetaldehida, acidul acetic, acidul monocloracetic, acetatul de vinil, clorura de vinil, polimerii vinilici, solvenții, etc.

Prin chimizarea metanului se obține acidul cianhidric prin reacția de amonoxidare a metanului pe catalizator de sită de platină — rodiu.

Prin chimizarea acidului cianhidric au fost realizate producții de acetoncianhidrină, metacrilat-și poli (metacrilat de metil) și de metacrilați.

Prin arderea sulfului în metan se obține sulfură de carbon utilizată cu precădere la fabricarea vîscozei respectiv a fibrelor celulozice și în cantități mai mici la producția de xantogenați, pesticide etc.

În ultimele două decenii s-au extins și modernizat tehnologiile pentru producția de sinteză de bază ca amoniacul, fertilizanți, metanolul, formaldehida, adezivii etc.

2. Chimizarea hidrocarburilor superioare

Paralel cu preocupările pentru chimizarea hidrocarburilor superioare s-a modernizat, restructurat și dezvoltat industria de prelucrare a țițeiului pentru asigurarea materiilor petrochimice în condiții economice și de calitate superioară. Astfel, în industria de prelucrare a țițeiului, pentru adîncirea gradului de prelucrare, s-au realizat instalații de cracare termică și catalitică în pat fluidizat, de rupere de viscozitate, de cocsare întîrziată, de hidrofinare, de reformare catalitică a benzinelor, de absorbție și fracționare a gazelor de rafinărie extracție și separări de hidrocarburi aromatice, asigurînd materii prime de bază pentru petrochimie. Rafinăriile integrate cu complexele petrochimice au permis realizarea unor materii prime petrochimice în vederea prelucrării superioare. Astfel, prin piroliza unor fracțiuni gazoase și lichide cu vapori de apă se obțin olefine C_2—C_4, fracțiuni C_5 și C_6 —C_8 (BTX = benzen, toluen, xilen). Pe baza acestor produse „cap de serie" s-a dezvoltat producția de bunuri de larg consum și de produse tehnice pentru toate sectoarele economiei naționale.

Dintre acestea, un loc important îl ocupă materialele plastice și rășinile sintetice, care datorită proprietăților fizico-chimice și mecanice superioare, au determinat introducerea lor în cele mai variate ramuri ale economiei.

Astfel, folosirea materialelor plastice la fabricarea unor piese de mașini a permis să se obțină produse cu calități superioare, pe care metalele nu le pot asigura și anume: rezistență ridicată la intemperii și agenți corozivi, conductibilitate termică mică și indici de frecare cu mult mai reduși decît la metale.

Folosirea materialelor plastice în industria de motoare, în industria electrotehnică a avut efecte tehnice și economice importante. S-au realizat cu rezultate bune rotori și statori pentru turbine de foraj din policarbonat, polietilenă poliamidă, cu economii mari la prețul de cost.

Conductele de policarbonat înlocuiesc în condiții tehnice și economice bune conductele de cupru, iar conductele flexibile de policlorură de vinil realizează mari economii de metal, cu avantaje importante în utilizare.

Policlorura de vinil este de asemenea folosită cu succes la fabricarea cablurilor electrice, a tuburilor de izolații, precum și fabricarea motoarelor electrice.

În industria de telecomunicații, la confecționarea aparatelor de radio și televizoarelor, consumul de materiale plastice este de asemenea important.

O largă întrebuințare cunosc materialele plastice la fabricarea utilajelor chimice pentru căptușiri anticorosive, conducte de transport, utilaje pentru ventilație, etc., economisindu-se cantități importante de materiale antiacide sau alte metale înobilate.

Un alt compartiment important al industriei petrochimice mult dezvoltat în țara noastră îl constituie producția de fire și fibre sintetice, care a căpătat o pondere foarte mare în balanța de materii prime a industriei textile. Ele nu numai că

înlocuiesc cu succes lîna, bumbacul, mătasea, dar oferă şi posibilitatea fabricării unui sortiment mult mai larg de bunuri de consum cu proprietăţi estetice, de durabilitate şi întreţinere superioare.

Greutatea specifică mai redusă a fibrelor sintetice, în comparaţie cu a fibrelor naturale, permite fabricarea unor articole uşoare, plăcute la purtat. La o cantitate de materii prime echivalentă în greutate se obţin, în cazul fibrelor sintetice, cu 15% mai multe produse.

Firele şi fibrele sintetice au depăşit cu succes destinaţiile vestimentare, intrînd cu rezultate remarcabile în domeniul de utilizare tehnică şi decorarea edificiilor, cu o pondere importantă în producţia de fire cord pentru anvelope, inserţii diferite în articole tehnice, filtre tehnice rezistente în diferite medii, plase pescăreşti, parîme, fire pentru covoare şi draperii etc.

Orientarea spre alt domeniu de dezvoltare al industriei petrochimice — fabricarea elastomerilor a fost de asemenea un pas important în dezvoltarea industriei româneşti.

De remarcat că, la prima fabricaţie de cauciuc sintetic din ţara noastră — cauciucul butadienstirenic — s-a adoptat procedeul de copolimerizare a butadienei cu alfa-metil-stiren, spre deosebire de cele mai multe firme producătoare de cauciuc butadienstirenic, care folosesc stirenul la copolimerizare.

Această soluţie a avut efecte economice favorabile atît din punctul de vedere al investiţiilor, cît şi al preţului de cost, deoarece a permis folosirea directă a gazelor de rafinărie, fără să fie necesară construirea unei instalaţii separate de etilenă, necesară fabricării stirenului.

Ulterior, după lărgirea bazei de materii prime, prin producerea produselor de piroliză — producţia de cauciuc din ţara noastră s-a dezvoltat cu alte sorturi de cauciuc — polibutadienstirenic, poliizoprenic, polibutadienic etc., diversificîndu-se astfel domeniile de aplicaţie ale acestora.

Odată cu dezvoltarea industriei de cauciuc, a apărut ca necesară creşterea producţiei de negru de fum, una din materiile prime principale în industria de prelucrare a cauciucului. Această producţie s-a dezvoltat în continuare pe bază de materii prime petrochimice, respectiv de produse de rafinărie (extract aromatic de motorină, păcură).

În afară de aceste produse petrochimice de importanţă deosebită, există de asemenea o gamă largă de produse derivate din produse de rafinărie, sau gaz metan, cu utilizări foarte variate în diferite industrii, ca de exemplu în industria de lacuri şi vopsele, industria de medicamente, industria cosmetică.

Prin chimizarea adîncă a fracţiunilor petroliere, gradul de valorificare a ţiţeiului a crescut mult faţă de utilizarea lui ca produs de rafinărie, respectiv combustibili şi lubrifianţi.

Gradul de dezvoltare al industriei petrochimice în România se poate ilustra prin prezentarea cîtorva combinate petrochimice mai importante, astfel:

— Combinatul Petrochimic — Brazi prelucrează gaze de rafinărie într-o instalaţie de piroliză şi produce: cauciucuri sintetice, polietilenă, etilenoxid, etilen- şi polietilenglicol, fenol-acetonă, D.M.T., anhidridă ftalică, anhidridă maleică, produse etoxilate şi altele.

— Combinatul Petrochimic — Borzeşti prelucrează gaze din rafinăria integrată, gaz metan şi clorură de sodiu pentru obţinerea de cauciucuri sintetice şi latexuri, materiale plastice, solvenţi cloruraţi, fenol-acetonă, bisfenol, pesticide, cloruri organice şi anorganice, alchilamine, etc.

— Combinatul Petrochimic — Piteşti prelucrează fracţiunile petroliere lichide şi gazoase din rafinăria integrată cu două instalaţii de piroliză şi produce o varietate mare de produse petrochimice, polietilenă de înaltă şi joasă presiune, acrilonitril, alcool etilic, stiren, polistiren, D.M.T. cauciuc sintetic terpolimer, erbicide triazinice, etilenoxid, etilen- şi polietilenglicol, negru de fum etc.

— Combinatul Petrochimic — Teleajen prelucrează fracţiunile petroliere lichide şi gazoase, din rafinăria integrată şi produce în principal: polietilenă, polipropilenă, polistiren.

2.1. Produse de bază obţinute din piroliza fracţiunilor petroliere

Prin prelucrarea în instalaţiile de piroliză a unor produse petroliere, cum sînt fracţiunile C_2, C_3, C_4, C_5 şi hidrocarburile lichide — benzina, petrolul, motorina, se asigură o bază largă de materii prime pentru produsele petrochimice de bază: etilena, propilena, fracţiunea C_4—C_5, fracţiunea de hidrocarburi aromatice (BTX).

Primele instalaţii de piroliză construite în ţară prelucrează fracţiuni petroliere uşoare şi medii: ultima instalaţie de piroliză este prevăzută să prelucreze şi fracţiuni grele, respectiv motorină.

Produsele petrochimice de bază obţinute din instalaţiile de piroliză sînt prelucrate în următoarele direcţii principale: chimizarea etilenei, chimizarea propilenei, chimizarea fracţiunei C_4—C_5, chimizarea hidrocarburilor aromatice (BTX).

2.2. Produse obținute din etilenă

Etilena, prima materie primă de bază pentru industria petrochimică obținută în cantități relativ mari, este utilizată la obținerea unei game largi de produse utile.

Paralel cu realizarea unor capacități importante de polimeri pe bază de etilenă cum ar fi: polietilena și policlorura de vinil, a fost realizată chimizarea etilenei obținîndu-se o serie de derivați cu întrebuințări imediate sau ca intermediari în sinteze ulterioare (oxid de etilenă, etilbenzen, alcool etilic, etc.).

O atenție deosebită a fost acordată diversificării produselor intermediare și finite, prin cercetarea tehnologică proprie și realizarea unor capacități industriale pentru obținerea unor produse, necesare diferitelor ramuri industriale, utilizînd derivați ai etilenei, ca de exemplu:

— prin condensarea oxidului de etilenă cu dioxid de carbon, în prezența de catalizatori, se obține carbonatul de etilenă, utilizat ca solvent la fabricarea fibrelor poliacrilonitrilice;

— în condiții de temperaturi și presiuni joase, din oxidul de etilenă și alcooli (etilic, butilic, etilenglicol), fenol, amine se obțin produse etoxilate, care sînt agenți activi de suprafață folosiți în industria textilă, recuperarea secundară a petrolului, detergenți etc.;

— din oxid de etilenă și amoniac, se obțin etanolamine (mono-, di- și trietanolamină);

— prin condensarea clorhidratului de trimetilamină cu oxid de etilenă, se obține eolina, utilizată ca adaos la furajarea animalelor.

Prin creșterea gradului de prelucrare a etilenei, se realizează atît asigurarea necesarului diverselor ramuri industriale cît și o creștere substanțială a valorii produselor obținute.

2.3. Produse derivate din propilenă

Rezultată ca produs secundar, atît în procesele din rafinării cît și în instalațiile de piroliză, propilena reprezintă o importantă materie primă pentru industria petrochimică, contribuind — prin prelucrare chimică avansată — la obținerea unui bogat sortiment de produse, cu largi utilizări în diverse ramuri industriale.

În țara noastră au fost realizate instalații industriale, care folosesc ca materie primă propilena sau derivați ai acesteia. Astfel:

— prin polimerizarea propilenei în suspensie la presiuni medii și în prezență de catalizatori superactivi se obține polipropilena;

— prin reacția dintre propilenă, amoniac și aer, în prezență de catalizatori, se obține acrilonitrilul, monomer important utilizat în producția de fibre poliacrilonitrilice, pentru polimeri ABS, cauciucuri și latexuri sintetice, poliacrilamida, etc.;

— prin alchilarea benzenului cu propilena se obține izopropilbenzenul, utilizat ca materie primă pentru obținerea alfametilstirenului (monomer în industria cauciucului) și a hidroperoxidului de izopropilbenzen, din care — după descompunerea în mediu acid — se obțin fenol și acetona, materii prime de bază pentru obținerea unor produși chimici;

— prin oligomerizarea propilenei se obțin nonena și dodecena, care prin alchilare cu fenolul conduc la obținerea de alchilfenoli;

— clorurarea termică a propilenei, în fază gazoasă, conduce la obținerea de solvenți cloruraţi (tricloretilenă, percloretilenă, tetraclorură de carbon);

— epiclorhidrina, utilizată pentru sinteze de rășini epoxidice, se obține din propilenă trecînd prin clorurare termică la clorură de alil și diclorhidrina clorurii de alil;

— hidroformilarea propilenei cu gaz de sinteză, în prezență de catalizatori, conduce la obținerea butiraldehidei, care prin transformări ulterioare permite obținerea a 2-etilhexanolului și a butanolului.

Pe baza unor cercetări proprii, a fost aplicată industrial tehnologia de obținere a propilenoxidului, care, prin transformări ulterioare trece în propilenglicol.

2.4. Produse derivate din fracțiunile C_4 și C_5

Cele mai importante surse pentru obținerea fracțiunii C_4, destinată chimizării, sînt instalațiile de piroliză, instalațiile de cracare catalitică a distilatului de vid și de reformare catalitică a benzinei. Aceste fracțiuni sînt constituite dintr-un amestec de componenți, care se pot separa prin distilare extractivă, extracție sau rectificare simplă.

Componentul cel mai important al fracțiunii C_4 — butadiena — se separă din fracțiunea C_4 rezultată de la piroliză și din fracțiunea rezultată după dehidrogenarea (oxidehidrogenarea) butenelor, prin distilare extractivă cu solvent.

Separarea butanului (*izo-* și *n*-butan) din fracțiunea C_4 se realizează prin distilare extractivă cu solvent, pe bază de tehnologie românească, iar separarea izobutenei din fracțiunea C_4 se face prin extracție cu acid sulfuric.

Dehidrogenarea *izo* şi *n*-butanului pentru obţinerea de *izo* şi *n*-butene se realizează catalitic.

Dehidrogenarea n-butenelor pentru obţinerea de butadienă se realizează catalitic în prezenţă de abur şi aer (oxidehidrogenare).

Pentru fracţiunea C_5 cu conţinut de izopren singura sursă de obţinere, este separarea din produsele de piroliză. Din această fracţiune se separă izoprenul printr-o tehnologie originală.

Izoprenul se mai obţine într-o altă instalaţie, prin condensarea izobutenei cu formaldehida şi descompunerea termică a produsului de reacţie 4,4'-dimetil-1,3-dioxanul în prezenţă de catalizator.

Pe baza monomerilor astfel obţinuţi — butadiena şi izoprenul au fost dezvoltate în România producţii la capacităţi mari pentru o largă gamă de elastomeri sintetici sub conducerea directă a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu savant de renume mondial.

Cauciucul polibutadienic se obţine prin polimerizarea stereospecifică, în soluţie, a butadienei, în prezenţă de catalizatori organo-metalici.

Cauciucul poliizoprenic se obţine prin polimerizarea stereospecifică, în soluţie a izoprenului în prezenţa unui complex catalitic organometalic.

De asemenea, se mai obţin latexuri sintetice pe bază de butadienă, latex polibutadienic, latex butadien-acrilonitrilic carboxilat.

2.5. Produse obţinute din fracţiunea BTX

Dintre produsele obţinute din instalaţiile de piroliză, în afară de olefine şi butadienă, o importanţă tot mai mare o au hidrocarburile aromatice (fracţiunea BTX). Acestora li se alătură fracţiunile de aromatice din rafinării, care împreună sînt prelucrate pentru separarea componenţilor.

Componentul cel mai valoros din fracţiunea BTX este benzenul. Cantitatea de benzen obţinută direct, prin fracţionare, nu poate satisface însă necesarul cerut de fabricaţiile ce se bazează pe această hidrocarbură.

Pentru aceasta în ţară sînt instalaţii pentru hidrodezalchilarea toluenului separat din fracţiunea BTX (procedeul Detol) cît şi prin dezalchilarea întregii fracţiuni BTX (procedeul Pyrotol).

În România benzenul este utilizat, în cea mai mare parte pentru obţinerea caprolactamei, etilbenzenului şi fenolului. În afară de acestea se mai produc pe bază de benzen monoclorbenzen, prin clorurarea benzenului; liniaralchilbenzen, prin alchilarea benzenului cu n-parafine C_{10} —C_{13} ; anhidridă maleică, prin oxidarea catalitică a benzenului cu aer; anilină, prin nitrarea şi hidrogenarea nitrobenzenului.

Dintre hidrocarburile aromatice din fracţiunea BTX, o importanţă tot mai mare o are p-xilenul, necesar producţiei de DMT pentru fibre poliesterice.

p-Xilenul se obţine direct din fracţiunea BTX, prin fracţionare, cît şi prin izomerizarea metaxilenului; o-xilenul separat de asemenea din fracţiunea BTX este utilizat la fabricarea anhidridei ftalice, prin oxidarea catalitică cu aer.

Anhidrida ftalică se utilizează la fabricarea plastifianţilor pentru materiale plastice, a unor răşini utilizate în industria lacurilor şi vopselelor, a unor intermediari pentru coloranţi, medicamente etc., realizate după concepţii proprii.

3. Strategia dezvoltării industriei petrochimice din România în perspectivă

Impactul contemporan produs economiei mondiale de „criza petrolului" declanşat în toamna anului 1973, reprezintă în primul rînd un impact al tehnologiilor de utilizare superioară şi maximală a surselor clasice de energii primare şi în acelaşi timp al lipsei de tehnologii adecvate pentru utilizarea surselor alternative abundente şi cu un potenţial de asigurare care depăşeşte cu mult necesităţile omenirii.

În acest context, chimia şi petrochimia în special, sînt chemate ca printr-o utilizare preferenţială şi prioritară a hidrocarburilor naturale să conducă la sporirea valorii prin chimizare a acestor preţioase materii prime.

Strategia României în aceste noi coordonate se caracterizează prin următoarele direcţii principale:

— Valorificarea surselor de gaz metan prin chimizare complexă şi obţinerea unor produse cu grad avansat de prelucrare (fibre, elastomeri, polimeri, copolimeri, produse de mic tonaj, medicamente, coloranţi, produse cosmetice ş.a.m.d.

— Chimizarea avansată a ţiţeiului la nivelul unui consum constant.

— Integrarea tehnologică şi energetică a tuturor platformelor petrochimice, în scopul reducerii consumurilor globale — de energie pe unitatea de produs.

— Cercetarea şi realizarea unor noi tehnologii de utilizare a unor coproduse şi produse secundare în scopul reducerii necesarului de materii prime de bază şi energii primare.

— Cercetarea şi realizarea unor tehnologii noi de recircularea materialelor recuperabile provenite din produse petrochimice.

— Modernizarea tehnologiilor actuale în scopul reducerii consumurilor energetice globale şi deci o valorificare superioară a energiilor primare;

— Studierea-cercetarea şi experimentarea direcţiilor de substituţie a obţinerii materiilor prime de bază sau a intermediarilor din surse alternative, în scopul obţinerii unei dezvoltări sigure şi de perspectivă a industriei chimice.

— Cercetarea şi producţia de catalizatori pentru realizarea unor tehnologii de vîrf cu valorificarea integrală a materiilor prime şi cu consum redus de energie şi nepoluante.

4. Concluzii

În ultimii 19 ani petrochimia s-a impus ca ramură prioritară a industriei chimice, ponderea ei în totalul producţiei chimice crescînd de la 25,2% în anul 1965 la peste 60% în anul 1983. Utilizarea materiilor prime petrochimice: gazele naturale, gazele de rafinărie, precum şi a produselor petroliere a crescut de la an la an tot mai mult, petrochimia devenind marele furnizor de materii prime şi intermediari pentru industriile de fertilizanţi, materiale plastice, cauciucuri sintetice, fire şi fibre sintetice, detergenţi, solvenţi etc., ilustrativă fiind dinamica cantităţii de ţiţei destinate chimizării care a crescut de aproape 20 ori în perioada 1965—1983.

Succesele obţinute de chimia şi petrochimia românească în ultimele decenii sînt un punct de plecare spre o nouă etapă de dezvoltare în viitor în scopul valorificării superioare a surselor complexe de materii prime cu consumuri globale energetice mai reduse şi cu un volum sporit de produse utile, în scopul dezvoltării generale a ţării şi creşterii bunăstării întregului popor.

Bibliografie

1. CEAUŞESCU ELENA, Polimerizarea stereospecifică a izoprenului; Ed. Academiei R.S.R., 1979, Bucureşti.
2. CEAUŞESCU ELENA, Cuvînt de deschidere la Congresul Naţional de Chimie, 11—14 septembrie 1981.
3. FLORESCU M., Dezvoltarea industriei chimice, Congresul Naţional de Chimie, 11—14 septembrie 1981.
4. FLORESCU M., Rev. Chim. 32, nr. 8, 1981, p. 723.
5. CARANFIL GH., Rev. Chim. 32, nr. 8, 1981, p. 717.
6. DINU GH., Revista Eonomică nr. 28, 1984, p. 1.
7. GOIDEA, G., Rev. Chim. 32, nr. 8, 1981, p. 767.
8. PĂRĂUŞANU, V., COROBEA, M., MUSCA, G., Economia hidrocarburilor, I, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti 1980.
9. * * * Rev. Chim. 34, nr. 8, 1983, p. 676.
10. STOICA, A., Rev. Chim., 30, nr. 10, 1979, p. 951.
11. CARANFIL, GH., Rev. Chim., 34, nr. 1, 1983.
12. VÎNTU, V., MIHAIL, R., IVĂNUŞ, GH., MĂCRIŞ, M., Piroliza hidrocarburilor, Ed. Tehnică, Bucureşti 1980.
13. CÂRLOGANU, C., Rev. Chim. 26, nr. 5, 1975, p. 361.
14. OLTEANU, B., Rev. Chim. 32, nr. 8, 1981 p. 760
15. BITTMAN, S., VOLINTIRU, T., LEBĂDĂ, P., Rev. Chim. 32, nr. 8, 1981, p. 753.
16. ROGOZ., J., Rev. Chim. 32, nr. 8, 1981, p. 737.

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A SĂRII DE COBALT A ACIDULUI 2-ETILHEXANOIC, UTILIZATĂ CA ACCELERATOR PENTRU RĂŞINILE POLIESTERICE BREVET R.S.R. Nr. 81138

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a sării de cobalt a acidului 2-etilhexanoic, utilizată ca accelerator pentru răşinile poliesterice. Procedeul, permite obţinerea sării de cobalt a acidului 2-etilhexanoic, utilizată ca accelerator, pentru răşinile poliesterice, prin tratarea soluţiei apoase de săpun de sodiu a acidului 2-etilhexanoie cu soluţie apoasă de azotat de cobalt. Reacţia are loc în prezenţa unui solvent nepolar, şi anume, benzină de extracţie, la pH = 6—6,5 şi la temperaturi de 65—75°C. Reactanţii sînt folosiţi în cantităţi stoichiometrice, cu o aciditate liberă de acid 2-etilhexanoic de 5—7%, în prezenţa unui peptizant, ales dintre alcoolul n-butilic şi alcoolul 2-etilhexilic.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se obţin produse cu concentraţie variabilă în metal, de 1 la 1,5%, în funcţie de necesităţi;

— se folosesc temperaturi de lucru reduse, de 65—75°C;

— se obţine un produs de puritate înaltă cu randament superior.

Dosar nr. 102765 Int. Cl.[3]: CO9F9/00
Data înregistrării: 04.12.1980 Titular: Întreprinderea de Detergenţi „Dero"-Ploieşti
Data publicării: 30.01.1983

SEVER ŞERBAN

Chimizarea gazului metan — direcţie prioritară a dezvoltării producţiei de intermediari în industria chimică românească

C.Z.: 665.611.2

Un loc preponderent în dezvoltarea industriei chimice de sinteză pentru obţinerea de intermediari îl ocupă gazul de sinteză, datorită componentelor sale, oxidul de carbon şi hidrogenul. În acest sens, chimizarea gazului metan este reprezentativă în industria chimică românească şi asigură obţinerea de produse principale, cum sînt: amoniacul, metanolul, ureea, oxoalcoolii, fosfogenul, acizii acetic, formic şi oxalic, precum şi un mare număr de derivaţi ai acestora. Se arată perspectivele şi numeroase posibilităţi de utilizare a gazului metan şi a intermediarilor, obţinuţi prin chimizarea acestei materii prime.

An important role in the development of the synthesis chemical industry for intermediates is played by the synthesis gas, due to its components, carbon monoxide and hydrogen. Thus, the chimization of methane gas is an important activity and ensures the manufacturing of several basic products, such as; ammonia, methanol, urea oxoalcohols, phosgen, acetic, formic and oxalic acids, as well as of many of their derivatives. The prospects and many possibilities of using methane gas and intermediates obtained by the chimization of this raw material are indicated, as well.

В работе указывается, что доминирующую роль в развитии химической промышленности синтеза промежуточных продуктов играет синтез-газ, благодаря своим составляющим — окись углерода и водород. Поэтому, химизация метана занимает важное место в румынской химической промышленности и обеспечивает получение таких продуктов как: аммиак, метанол, мочевина, оксоспирты, фосген, уксусная, муравьиная и щавелевая кислоты, а также ряд их производных. Описываются перспективы и многочисленные возможности использования метана и промежуточных продуктов, получаемых его химизацией.

În cei 40 de ani de la revoluţia de eliberare socială şi naţională, antifascistă şi antiimperialistă, economia României s-a orientat cu hotărîre spre valorificarea superioară a materiilor prime proprii.

„Programul-directivă de cercetare ştiinţifică, dezvoltare tehnologică şi de introducere a progresului tehnic în perioada 1981—1990 şi direcţiile principale pînă în anul 2000", adoptat de Congresul al XII-lea al P.C.R., subliniază necesitatea economisirii hidrocarburilor în centralele electrice şi a extinderii aplicaţiilor în chimie ale gazului metan, în special pentru sinteze organice.

Chimizarea reprezintă calea principală de valorificare superioară a gazului metan şi furnizează economiei naţionale produse importante, necesare dezvoltării armonioase şi eficiente a acesteia.

Dispunînd de resurse naturale importante, în România socialistă s-au pus bazele şi s-a dezvoltat un sector puternic de chimizare a gazului metan, căruia i se acordă, în continuare, o importanţă deosebită.

SEVER ŞERBAN, director general adj. Institutul Central de Chimie — Bucureşti.

În actualul cincinal, realizarea ritmurilor înalte de creştere a producţiei fizice în subramurile industriei chimice, cum sînt produsele macromoleculare şi răşinile sintetice (139% în 1985, faţă de 1980), cauciucul sintetic (140%), medicamentele (142%), detergenţii (136%), firele şi fibrele chimice (181%), pesticidele (241%) şi altele, necesită un volum însemnat de intermediari.

Alături de ţiţei, gazul metan reprezintă una dintre materiile prime de bază pentru obţinerea de îngrăşăminte cu azot şi intermediari, utilizaţi în chimia organică de sinteză.

Luînd în considerare etapele de dezvoltare a sectorului chimic şi ponderea produselor obţinute, direcţiile principale de chimizare a gazului metan pot fi sintetizate astfel:

— amoniac, acid azotic, uree şi derivaţii acestora, cu un accent important pe fabricarea îngrăşămintelor;
— acetilenă şi derivaţii acesteia;
— metanol, formaldehidă şi derivaţii acestora;
— negru de fum, într-o varietate sortimentală apreciabilă;
— oxoalcooli şi derivaţii acestora;
— acid cianhidric şi derivaţii acestuia;

— produse clorurate și clorfluorurate ale metanului și derivații acestora;

— sulfură de carbon și derivații acesteia.

Schema detaliată a chimizării gazului metan este dată în figura 1 (planșă) în care se prezintă etapele succesive de prelucrare pentru obținerea diferiților intermediari și utilizările principale ale acestora.

Un loc important în dezvoltarea industriei chimice de sinteză, pentru obținerea de intermediari, îl ocupă gazul de sinteză, datorită componentelor sale — oxidul de carbon și hidrogenul. În acest sens, chimizarea gazului metan este reprezentativă în industria chimică românească și asigură obținerea de produse principale, cum sînt: amoniacul, metanolul, ureea, oxoalcoolii, fosgenul, acizii acetic, formic și oxalic, precum și un mare număr de derivați ai acestora.

Dezvoltarea producției agricole și a zootehniei implică, din ce în ce mai mult, aplicarea unor tehnologii intensive, cu utilizarea, în primul rînd, a îngrășămintelor chimice, pesticidelor, biostimulatorilor și medicamentelor de uz veterinar. În acest context, amoniacul de sinteză, ca produs de bază pentru îngrășămintele cu azot, este unul dintre principalii consumatori de gaz metan chimizat. Producția de amoniac a depășit, în prezent, 3,3 mil. t/an, din care o proporție însemnată este supusă, în continuare, chimizării. Astfel, plecînd de la amoniac, pe lîngă îngrășămintele chimice, se realizează grupe importante de produse, ca: amine, amide, nitrili, nitroderivați, baze piridinice, alcanolamine, lactame, lactone, săruri anorganice și organice, explozivi etc. Lucrările de cercetare — dezvoltare urmăresc creșterea gradului de chimizare. Totodată, se desfășoară o activitate de reducere a consumurilor specifice de materiale și energetice în instalațiile de amoniac, acțiune care are o importanță deosebită pentru creșterea eficienței economice.

O pondere importantă în chimizarea gazului metan o are și o va avea, în continuare, în proporție tot mai mare, metanolul. În prezent, peste 90% din cantitatea de metanol produsă se utilizează la fabricarea formaldehidei, dimetiltereftalatului, acidului acetic, alcoolului polivinilic, metilaminelor, metacrilatului de metil, metilmercaptanului, metil-*terț*-butileterului etc.

Direcțiile de cercetare — dezvoltare din domeniul chimizării metanului au deschis noi posibilități de obținere a olefinelor, aromaticelor, etanolului, a unor monomeri de bază, produșilor clorurați, proteinelor etc. Valorificarea tehnologică maximă a elementelor primare — carbon, hidrogen și azot — prin integrarea și optimizarea energotehnică a platformelor industriale reprezintă preocupări actuale, de importanță majoră. Fabricarea metanolului se integrează, astfel, cu cea a acetilenei, deoarece gazele rezultate prin separarea acesteia pot fi utilizate pentru sinteza metanolului, ceea ce are drept urmare o îmbunătățire substanțială a indicatorilor tehnico-economici. Dacă, pe lîngă această integrare se au în vedere și perfecționările fabricațiilor implicate, atunci acetilena rămîne, mai departe, în competiție cu materiile prime obținute din țiței, o resursă limitată, în condițiile unor conjuncturi fluctuante. Din acetilenă se obțin clorura și acetatul de vinil, acetaldehida, alcoolul polivinilic, baze piridinice, esteri acetici etc.

Dezvoltarea producției de metanol trebuie corelată și cu posibilitățile de utilizare a gazului de sinteză obținut din materii prime diferite, cum sînt: cărbunele, păcura, biomasa, deșeurile menajere și, într-un viitor mai îndepărtat, carbonații naturali, precum și alte surse de dioxid de carbon.

În vederea utilizării surselor existente și potențiale de gaz de sinteză, preocupările tehnologice actuale se orientează spre obținerea metanolului și a derivaților acestuia, spre homologizarea metanolului la etanol, obținerea alcoolilor superiori cu esterii ce le corespund, a etilenglicolului, a acetatului de vinil, a anhidridei acetice, a acidului propionic, a hidrocarburilor lichide combustibile, a izocianaților, a unor monomeri importanți, a proteinelor etc.

Astfel de preocupări au și unitățile de cercetare din cadrul Institutului Central de Chimie. De exemplu, se cunoaște că obținerea acetilenei din metan se realizează cu randamente mici și necesită temperaturi ridicate. În condiții mai blînde (temperaturi mai joase), metanul reacționează, însă, cu amoniacul, cu randamente de peste 60%, în prezență de catalizatori, rezultînd acidul cianhidric, produs intermediar cu o bună reactivitate. Din acid cianhidric, se obțin: metacrilat de metil, clorură de cianuril, azoizobutironitril, acid lactic, acid etilendiamintetraacetic, acid metacrilic și esteri superiori, esteri malonici, cianuri, sulfocianuri. Și în acest domeniu, se dispune de o bază importantă de producție, cu realizări multiple. Rezultate deosebite s-au înregistrat, de asemenea, în domeniul negrului de fum, al produselor halogenate ale metanului, precum și al produselor rezultate prin reacția metanului cu sulful.

Dezvoltarea industriei chimice românești pe linia chimizării gazului metan, pentru obținerea de intermediari de sinteză, domeniu de mare importanță, care consolidează o industrie modernă independentă, rezultatele remarcabile obținute în epoca socialistă și, mai cu seamă, în perioada ce a urmat Congresului al IX-lea al P.C.R., de cînd, în fruntea partidului și țării se află tovarășul Nicolae Ceaușescu, sînt strîns legate și, în bună măsură, determinate de succesele cercetării științifice și ale ingineriei tehnologice, organizate la nivel superior, în cadrul Institutului Central de Chimie, conform concepției inovatoare, profund originale a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, ilustru savant de renume mondial, de înaltă competență și autoritate științifică, care a imprimat cercetării în chimie un profund caracter modern, asigurînd elaborarea unor tehnologii de înaltă tehnicitate, competitive pe plan mondial. Evidențierea acestor succese acum, cînd întregul popor se prezintă cu realizări deosebite la măreața sărbătoare a actului istoric de la 23 August, constituie pentru oamenii muncii din cadrul Institutului Central de Chimie un prilej pentru mobilizarea întregii lor capacități creatoare la îndeplinirea exemplară a marilor obiective care revin cercetării științifice și ingineriei tehnologice, în anul 1984 și în întregul cincinal.

CH_4

GAZ DE SINTEZĂ

SEPARARE

H_2

Amoniac
- Îngrășăminte
- Alchil-amine → Colină → Biostimulator zootehnic; Detergenți, pesticide; Schimbători de ioni; Auxiliari cauciuc
- Etanolamine → Morfolină → Inhibitori de coroziune; Accelératori vulcanizare
- Etilendiamină → Intermediari, solvenți, Produse organice
- Acid azotic → Azotat de amoniu → Intermediari sinteze organice; Îngrășăminte, explozivi
- Nitroderivați → Amine aromate → Coloranți; Izocianați
- Acrilonitril → Acrilamidă → Poliacrilamidă; Recuperare țiței; Tratare ape
- Fibre sintetice; Cauciuc, mase plastice

Hidrogenări

CO_2
- Uree
  - Acid sulfamic → Sulfamați → Galvanotehnică; Tratamente termice
  - Melamină → Rășini sintetice; Adezivi
  - Îngrășăminte; Rășini adezivi; Hrană pentru animale
- Acid sulfamic → Auxiliari textili și pielărie; Medicamente; Conservant furaje

CO
- Formiați de Na și Ca → Acid formic, Acid oxalic
- Neoacizi → Lacuri, vopsele
- Formiat de metil
  - Dimetil formamidă → Solvent selectiv
  - Acid formic → Formiat de calciu → Conservant furaje
- Fosgen → Izocianați → Poliuretani; Intermediari organici
- Formamidă → Solvent; Intermediari organici

Metanol → Formaldehidă
- Rășini, fenol, uree, melamin, formaldehidice → Rășini sintetice
- Trioxan → Poliformaldehidă → Mase plastice
- Trimetilolpropan → Intermediari organici; Rășini sintetice
- Pentaeritrită → Lacuri vopsele; Explozivi
- Izopren → Poliizopren → Cauciucuri
- Acid acetic
  - Cetenă
    - Anhidridă acetică → Polimeri vinilici
    - Acid sorbic → Conservant alimente
    - Ester: acetil acetic
  - Acetat de vinil → Polimeri vinilici
  - Acid propionic → Conservare cereale
- Eter metil tertiar butilic → Aditivi carburanți; Intermediari organici
- Etanol
  - Butadienă → Intermediari organici; Elastomeri intermediari organici
  - Etilenă → Materie primă petrochimică
- Metilamine → Intermediari organici; Pesticide; Medicamente
- Hidrocarburi olefinice aromatice → Materii prime petrochimice
- DMT → Fibre sintetice
- Clorură de metil → Cloroform, tetraclorură de carbon → Solvenți; Intermediari organici
- Izoamilene → Izopren; Intermediari organici
- Bioproteine
- Acid propionic → Conservant cereale

Carburanți sintetici → Carburanți

Alcooli superiori → Intermediari; Solvenți; Plastefianți

Butiraldehidă, oxo alcooli
- Neopentil glicol → Lacuri, vopsele
- Izobutiliden diuree → Zootehnie
- Plastifianți, solvenți; Intermediari organici

Etilenglicol → Poliesteri; Agenți frigorifici; Intermediari organici

Gaz reducător în industria metalurgică; Sinteze organice

ACETILENĂ

Acetaldehidă
- Glioxal → Auxiliari textili; Intermediari organici
- Aldehidă crotonică → Butanol → Sinteze esteri; Solvenți
- Acid acetic → Acetat de vinil
- Piridină → Medicamente; Pesticide; Intermediari organici
- α-Piridină → Vinil piridină → Acid nicotinic → Medicamente; Zootehnie
- 2-Metil-5-Etil piridina → Cauciuc sintetic
- Lutidine → Medicamente; Pesticide

Clorură de vinil → Policlorură de vinil → Polimeri

Acetat de vinil → Poliacetat de vinil
- Alcool polivinilic
  - Polivinil butiral → Sticle triplex; Lacuri
  - Polivinil formal → Auxiliari textili
- Polimeri vinilici; Adezivi; Auxiliari

Vinil eteri → Rășini vinilice

Acid acrilic, Esteri acrilici → Polimeri acrilici; Auxiliari

Alcool propargilic → Butandiol-1,4
- Poliuretani; Solvenți
- Tetrahidrofuran → Intermediari; Solvent selectiv
- Pirolidonă → Vinil pirolidonă → Polimeri speciali; Intermediari; Solvent selectiv

Vinilacetilenă → Cloropren → Elastomeri

NEGRU DE FUM
- I.S.A.F. superabraziv intermediar → Anvelope auto; Pigment lacuri, vopsele
- H.A.F. înaltă abraziune → Structură joasă și normală → Camere auto; Anvelope
- F.E.F. extrudere fină → Benzi transportoare; Extruse din cauciuc; Anvelope
- Superconductor → Articole din cauciuc și mase plastice cu caracter conductiv
- S.R.F. semiactiv → Articole tehnice din cauciuc; Anvelope radiale și convenționale

ACID CIANHIDRIC

Clorcian → Clorură de cianuril → Pesticide; Intermediari organici

Acetoncianhidrină → Acid lactic
- Lactat de metil, etil → Solvent lacuri
- Lactat de Ca → Produse farmaceutice
- Metacrilat de metil → Polimetil metacrilat → Mase plastice
- Acid metacrilic
  - Esteri metacrilici superiori → Aditivi uleiuri; Copolimeri
  - Di și Tri metacrilați de polioli → Adezivi anaerobi; Copolimeri
- Acid nitrilotriacetic → Condiționare; detergenți
- Cianuri de Na și K
  - Sulfocianură de K/Na → Pesticide
  - Ferо și Feri cianură de K, Na → Reactivi foto; Pigmenți
  - Cianuri metalice Zn, Cd, Cu, Ag → Pigmenți; Pesticide; Galvanotehnică
  - Acid etilendiaminotetraacetic → Agent de complexare
- Cianacetați esteri → Cianacrilați esteri → Adezivi cianacrilici; Medicamente
- Esteri malonici → Intermediari
- Azoizobutironitril → Auxiliari de polimerizare

SULFURA DE CARBON

SH_2
- Xantogenați → Agenți de flotație; Erbicide; Solvenți
- Tiouree → Reactivi foto; Accelerator vulcanizare
- Metilmercaptan dimetilsulfură
  - Dimetilsulfoxid → Solvenți speciali
  - Metionină → Biostimulatori
- Etilmercaptan dietilsulfură → Odorizant gaze; Pesticide

CLORURA DE METIL

Clorură de metilen → Cloroform → Tetraclorură de carbon
- Ignifuganți; Solvenți
- Difluorclormetan → Tetrafluoretilenă → Politetrafluoretilenă; Mase plastice speciale
- Fluordiclormetan → Produși dero fluorbromurați → Agenți stingere incendii
- Fluortriclormetan; Diclordifluormetan; Clortrifluormetan → Agenți frigorifici; Agenți de propulsie
- Solvent; Agent de extracție

Silani → Siliconi → Polimeri

Solvent; Agent de metilare

Tetraetil plumb → Aditiv la benzine

GHEORGHE C. BUJGOI

Preocupări și rezultate în direcția valorificării minereurilor indigene cu conținut de elemente utile

C.Z.: 662.77.004.8

Se prezintă realizările și preocupările cercetătorilor și proiectanților care își desfășoară activitatea în sectorul industriei anorganice și de metale neferoase, în ceea ce privește: perfecționarea continuă a tehnologiilor, cercetarea unor tehnologii noi, proiectarea de instalații complexe, capabile să acopere, treptat, necesarul de metale neferoase al țării și valorificarea minereurilor indigene cu conținuturi scăzute în substanțe utile. În acest sens, se menționează definitivarea tehnologiilor și întocmirea documentațiilor pentru realizarea investițiilor privind obținerea titanului și zirconiului metalic și a aliajelor lor, valorificarea bauxitelor silicioase, obținerea oxidului de magneziu din dolomită și apă de mare, a sărurilor de molibden și litiu.

The paper presents the achievements and the preoccupations of the research workers and of the designers who work in the field of inorganics and non-ferrous metals industry, regarding the continuous improvement of technologies, finding of new technologies, designing of complex plants meant to gradually cover the domestic need of nonferrous metals and the turning to account of the indigeneous ores with low content of useful substances. Thus, the finalizing of technologies and of documentations for the implementation of the investments regarding the obtaining of metallic titanium and zirconium and of their alloys, turning to account of siliceous bauxites, obtaining of magnezium oxide from dolomite and sea water, of molibdenum and litium salts are mentioned.

Излагаются достижения и задачи исследователей и проектантов, работающих в области неорганического синтеза и цветных металлов: непрерывное совершенствование технологий; разработка новых технологий; проектирование комплексных установок, способных покрывать постепенно потребность страны в цветных металлах; утилизация местных ископаемых с низким содержанием полезных веществ. В связи с этим упоминаются доработка технологии и разработка проектной документации для строительства мощностей для получения металлических титана и циркония и их сплавов, утилизации кремнесодержащих бокситов, получения окиси магния из доломита и морской воды, солей молибдена и лития.

Împlinirea a patru decenii de la victoria revoluției de eliberare socială și națională, antifascistă și antiimperialistă, eveniment cu profunde implicații în viața social-politică a țării, este întîmpinată de către oamenii muncii care își desfășoară activitatea în sectorul de proiectare și cercetare al industriei anorganice și de metale neferoase, cu realizări și împliniri de o importanță deosebită.

La baza dezvoltării industriei anorganice și de metale neferoase, în această perioadă și, în special, în perioada de după Congresul al IX-lea al Partidului Comunist Român, de cînd în fruntea partidului și statului nostru se află tovarășul Nicolae Ceaușescu, a stat valorificarea complexă și completă a minereurilor indigene, la indici de extracție superiori, în condiții de înaltă eficiență economică, comparabilă cu cele mai bune rezultate obținute pe plan mondial.

Obiectivul prioritar care a călăuzit întreaga activitate de cercetare, inginerie tehnologică și proiectare în domeniul metalelor neferoase, în acești ani, a constat în perfecționarea continuă a tehnologiilor, în elaborarea unor tehnologii noi și în proiectarea de instalații complexe capabile să acopere treptat întregul necesar de metale neferoase al economiei naționale.

Ca urmare, pe lîngă creșterea continuă a producției tradiționale de metale neferoase grele — plumb, zinc, cupru —, a devenit posibilă recuperarea cu randamente superioare a unor metale neferoase însoțitoare, rare și disperse, atît sub formă de metale, cît și sub formă de compuși și săruri utile necesare, în majoritate, în noile ramuri de vîrf ale economiei naționale.

GHEORGHE C. BUJGOI, director, Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare și Producție pentru Industria Anorganică și Metale Neferoase—București.

În domeniul metalelor neferoase grele, în această perioadă au fost construite şi date în exploatare multe secţii şi capacităţi de producţie noi, între care: Uzina de Cupru din cadrul Întreprinderii Metalurgice de Metale Neferoase (I.M.M.N.), Baia-Mare, cele două furnale pentru valorificarea concomitentă a concentratelor de plumb şi zinc, de la I.M.M.N., Copşa-Mică amplificarea rafinăriei electrolitice a cuprului de la I.M.M.N., Baia-Mare şi secţia nouă de rafinare electrolitică a plumbului de la I.M.M.N., Copşa-Mică.

Tot la I.M.M.N., Copşa-Mică, a fost construită, în mai multe etape, secţia de rafinare a zincului de furnal, prin procedeul distilării în coloane, procedeu prin care se produce zinc cu puritatea de 99,99%.

Prin realizarea aproape concomitentă a acestor secţii şi capacităţi, au fost completate şi integrate fluxurile tehnologice a celor două mari uzine de la Baia-Mare şi Copşa-Mică, eliminîndu-se, totodată, instalaţiile bazate pe procedeele tehnologice vechi, cu economicitate scăzută şi poluare ridicată.

În paralel, pentru satisfacerea consumului din ce în ce mai mare şi mai diversificat al economiei naţionale, la I.M.M.N. Baia-Mare a fost construită o serie de instalaţii noi pentru săruri şi compuşi de metale grele, printre care instalaţiile de oxizi de plumb (miniu şi litargă), sulfaţi de cupru, fier, zinc şi magneziu, precum şi noile instalaţii de reactivi pentru flotarea minereurilor indigene.

În aceeaşi perioadă, au fost îmbunătăţite în permanenţă randamentele de extracţie a metalelor şi au fost reduse continuu costurile de fabricaţie, ajungîndu-se la niveluri competitive pe plan mondial, ca o consecinţă firească a promovării, la unităţile nou construite, a celor mai moderne tehnologii, cum sînt: topirea autogenă în suspensie a concentratelor de cupru şi obţinerea simultană a plumbului şi zincului din concentratele colective, prin topirea în furnal.

În vederea valorificării cît mai complexe şi complete a resurselor miniere, odată cu construirea noilor secţii în întreprinderile de metale neferoase grele, au fost realizate fabrici moderne de acid sulfuric de contact care valorifică sulful din concentratele de metale neferoase.

O atenţie deosebită a fost acordată sporirii producţiei de metale însoţitoare, disperse şi rare, în special, prin mai buna valorificare a unor subproduse şi produse intermediare din metalurgia cuprului, plumbului şi zincului.

Astfel, paralel cu obţinerea cuprului, plumbului şi zincului ca metale finite, prin aplicarea unor tehnologii originale în instalaţii realizate pe bază de concepţie proprie, din aceleaşi materii prime se mai produc:

— *seleniu* şi *telur*, prin prelucrarea nămolului anodic la I.M.M.N., Baia-Mare şi în instalaţiile-pilot din cadrul I.A.M.N., în cantităţi care satisfac integral necesarul pentru industriile electrotehnică şi electronică;

— *cadmiu*, prin recuperare la rafinarea zincului şi din prafurile volatile ce rezultă la prăjirea aglomerantă la I.M.M.N., Copşa-Mică;

— *bismut* şi *stibiu*, ca metale şi sub formă de săruri, prin recuperare la rafinarea electrolitică a plumbului, la I.M.M.N., Copşa-Mică.

Un eveniment remarcabil în metalurgia neferoasă din ţara noastră l-a constituit apariţia, în perioada 1965—1970, a industriei aluminei şi aluminiului, ca urmare a punerii în valoare a bauxitelor din Munţii Apuseni.

Tehnologia modernă aplicată la Întreprinderea de Aluminiu Slatina — electroliza în cuve cu anozi precopţi — a fost continuu îmbunătăţită, cu ocazia dezvoltării capacităţii de producţie, ceea ce a permis reducerea continuă a consumurilor specifice energetice şi a determinat ca aluminiul românesc să fie competitiv pe pieţele externe.

În domeniul valorificării complexe a bauxitelor, preocupările privind extragerea unor metale disperse se concretizează prin tehnologiile în curs de aplicare pentru recuperarea pentaoxidului de vanadiu şi pentru obţinerea galiului electrolitic.

În mod deosebit, din anul 1980, activitatea specialiştilor din cercetare şi proiectare s-a axat pe realizarea prevederilor Programului elaborat sub îndrumarea Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, din care reies sarcini pentru cincinalul 1981—1985, privind realizarea unei game de produse din metale şi aliaje din metale neferoase uzuale şi metale rare, precum şi de săruri şi oxizi ale acestora — prin valorificarea minereurilor indigene cu conţinuturi scăzute în substanţe utile.

În cadrul vizitei de lucru efectuate în luna octombrie 1982 pe platforma de cercetare a Institutului de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase din Bucureşti, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, secretar general al Partidului Comunist Român, a orientat dezvoltarea cercetării în aceste domenii, indicînd direcţiile prioritare pentru valorificarea resurselor naturale de minereuri indigene în vederea diversificării şi dezvoltării bazei de materii prime şi de produse metalurgice necesare celorlalte ramuri industriale şi sectoare ale economiei naţionale.

Ca urmare a intensificării, pe aceste căi, a activităţii de cercetare şi proiectare, a fost obţinută o serie de realizări mai deosebite:

— A fost definitivată tehnologia de obţinere a lingourilor de titan şi a aliajelor sale, necesare în industria aeronautică şi în industria chimică, prin prelucrarea concentratelor titanifere indigene după tehnologia de zgurificare în cuptor electric, pentru creşterea conţinutului de TiO_2 de la 45 la 80%, şi prelucrarea în continuare, prin brichetare, cocsificare, clorurare, distilare, reducere cu magneziu metalic şi topire în cuptor electric, cu sau fără adaosuri de aliere.

— A fost definitivată tehnologia de obţinere a zirconiului lingou şi a aliajelor zircalloy-2 şi zircalloy-4, necesare industriei energiei nucleare, prin prelucrarea concentratelor zirconifere indigene.

Pe baza acestor tehnologii proprii s-a elaborat documentaţia de proiectare iar din aprilie 1984 s-a trecut la realizarea primelor capacităţi industriale de producţie pentru titan şi zirconiu.

— Au fost elaborate tehnologiile şi documentaţiile pe baza cărora vor fi executate lucrările de investiţii pentru valorificarea bauxitei silicioase din ţară, în două instalaţii de fabricare a aluminei calcinate şi într-o instalaţie de sulfat de aluminiu.

— Au fost elaborate procesele tehnologice şi, pe această bază, au fost întocmite documentaţiile de investiţii care permit realizarea instalaţiei industriale de valorificare complexă a minereului potasic din ţară, cu obţinerea clorurii de potasiu şi a oxidului de magneziu.

— A fost elaborată tehnologia de producere a oxidului de magneziu din dolomită şi apă de mare şi a fost întocmit proiectul pentru o instalaţie industrială de mare capacitate.

— A fost definitivată tehnologia de prelucrare a concentratelor de molibden în scopul obţinerii paramolibdatului de amoniu, folosit drept catalizator în industria chimică, şi a trioxidului de molibden, pentru producerea pulberii de molibden, folosite la fabricarea de carburi şi aliaje dure.

— Au fost încheiate cercetările pentru obţinerea sărurilor de litiu şi a litiului metalic.

— Sînt în curs cercetări pentru valorificarea unor produse din zăcăminte indigene, propuse să fie puse în producţie în următorii ani, cum sînt concentratele monazitice, care urmează să fie separate din aluviunile marine sau din zăcămintele monazitice. Cercetările vor stabili tehnologii de obţinere a unor oxizi şi săruri colective sau a unor metale pure utilizate în tehnica laserilor, industria optică, electronică, precum şi a unor metale folosite ca elemente de aliere în oţeluri inoxidabile şi refractare, în unele aliaje speciale cu bază de aluminiu şi magneziu, în obţinerea aliajelor hipermagnetice şi ca moderatori în reactoarele nucleare.

Este în curs de cercetare un procedeu de obţinere a manganului prin electroliză.

— Se desfăşoară lucrări de cercetare în vederea valorificării magneziului metalic, din clorură de magneziu, pentru obţinerea de aliaje cu bază de aluminiu cu magneziu, folosite în industria aeronautică şi de autoturisme, precum şi pentru utilizarea sa ca metal reducător în procesele de obţinere a titanului, şi zirconiului.

Pentru anii 1984—1985 au fost definitivate toate măsurile de intensificare a activităţii de cercetare şi proiectare, care să facă posibilă realizarea obiectivelor prevăzute în „Programul de valorificare economică a zăcămintelor minerale cu conţinuturi scăzute în substanţe utile" elaborat în coordonarea Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie.

recenzii

V. V. JINESCU: **Utilaj tehnologic pentru industrii de proces**, vol. 1, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983, 242 pag.

Lucrarea este concepută să apară în trei volume. Primul volum este destinat învelişurilor şi corpurilor cu perete gros, ca principale componente ale majorităţii utilajelor tehnologice ale industriilor de proces (cele în care substanţele sînt supuse unor procese fizice sau fizico-chimice, în scopul modificării stării, compoziţiei sau conţinutului lor energetic. Capitolul întîi al volumului este dedicat învelişurilor şi corpurilor cu perete gros din industrie şi cercetare, punîndu-se accentul de la început, pe dualitatea siguranţă-economicitate, care trebuie să fie permanent în atenţia proiectantului. După trecerea în revistă a diferitelor tipuri de învelişuri tehnice şi a unor utilaje specifice domeniului şi compararea acestora din punct de vedere tehnic şi economic, se analizează, în cuprinsul aplicaţiilor teoretice, o serie de situaţii concrete. Se au în vedere, în acest sens, utilaje cu volume maxime, dar cu consumuri minime de materiale de construcţie. Capitolul întîi se încheie cu informaţii privind tipurile de sarcini şi modul de acţionare a acestora; determinarea volumului de lucru al utilajelor, ţinînd seama de parametrii procesului etc. Aplicaţiile practice, subliniază aspectele teoretice tratate.

Capitolul al doilea prezintă, noţiunile generale caracteristice învelişurilor izotrope solicitate staţionar cu sarcini axial simetrice şi ipotezele simplificatoare care stau la baza calculelor ce se prezintă în continuare. Ecuaţiile de echilibru, stabilite în cazul celor două teorii, teoria fără momente şi teoria cu momente, permit obţinerea sarcinilor interioare şi, mai departe a stărilor de tensiuni şi de deformaţii. În afara solicitărilor mecanice se iau în considerare şi solicitările termice. Capitolul cuprinde un număr mare de rezolvări ale unor cazuri practice. Rezultatele obţinute pot fi utilizate în proiectare. Capitolul al treilea este dedicat învelişurilor izotrope solicitate nesimetric. Pornindu-se de la configuraţia generală a învelişurilor de revoluţie, se obţin, pentru început, ecuaţiile de echilibru, caracteristice cazului menţionat. Se analizează învelişul sferic şi învelişul tronconic sub acţiunea sarcinilor eoliene. Solicitările locale precum şi studiul concentrării corespunzătoare de tensiuni fac obiectul paginilor următoare. Într-un tabel sintetic, se prezintă învelişuri cilindrice solicitate cu forţe sau cu momente distribuite pe suprafeţe relativ mici, indicîndu-se, în acest sens, expresiile tensiunilor şi deplasărilor, precum şi dimensiunile plăcii de întărire folosită în cazul depăşirii tensiunii admisibile a materialului de construcţie a învelişului considerat. Influenţa imperfecţiunilor de forma, concentrarea tensiunilor sînt şi ele analizate în cuprinsul acestui capitol. Se analizează de asemenea concentrarea-tensiunilor, atît în domeniul elatic, cît şi în domeniul plastic de solicitare.

Capitolul al patrulea al lucrării ia în studiu stabilitatea învelişurilor, debutînd cu elemente referitoare la rigiditatea învelişurilor şi sarcinile critice (ale căror expresii, pentru diferite tipuri de învelişuri şi diferite moduri de încărcare, sînt prezentate într-un tabel sintetic). Avînd în vedere posibilitatea existenţei unor sarcini exterioare cu acţiune simultană, autorul deduce relaţii de calcul pentru gruparea critică şi gruparea admisibilă, pentru diferite geometrii de învelişuri. Organigramele realizate, atît pentru învelişuri rigidizate, cît şi pentru învelişuri nerigidizate, sînt de un real folos celor care studiază stabilitatea elastică sau neelastică a învelişurilor.

Lucrarea se recomandă ca o lucrare de referinţă în domeniul calculului şi construcţiei utilajului tehnologic, atît prin conţinutul tehnico-ştiinţific, deosebit de bogat, cît şi prin modul logic şi sugestiv de prezentare a problemelor. Volumul conţine, totodată, elemente originale obţinute în cercetări anterioare, atît ale autorului cît şi ale colectivului pe care îl conduce. Se remarcă utilitatea lucrării, atît pentru activitatea de proiectare, cît şi pentru studiul siguranţei în exploatare a diferitelor elemente constructive ale utilajelor tehnologice. Lucrarea poate fi consultată, de asemenea, de cercetători şi utilizatori ai utilajelor specifice industriilor de proces cît şi de studenţii ce se pregătesc în domeniul menţionat sau în domenii înrudite.

R. I. IATAN

DIAMANTA LAUDONIU

Materiale ultrapure şi semiconductoare. Rolul şi importanţa lor în economia naţională

C.Z.: 546.28'681

În articol sînt prezentate, succint, domeniile de utilizare a materialelor ultrapure, semiconductoare şi cu proprietăţi fizice şi chimice deosebite; particularităţile specifice ale acestor materiale de care depinde solicitarea lor într-un domeniu sau altul; perspectivele dezvoltării materialelor ultrapure, în special a siliciului şi arseniurii de galiu pentru energetica solară terestră; principalele aspecte ale dezvoltării cercetării şi producţiei de materiale ultrapure, semiconductoare şi cu alte proprietăţi deosebite, în ţara noastră.

The paper briefly presents the application domains of ultrapure and semiconductive materials and of materials with special chemical and physical properties, their characteristics, function of which they are used in different fields, the prospects of development of ultrapure materials, especially of silicon and of galium arsenide in terrestrial solar energetics, the main aspects of the development of research and production of ultrapure, and semiconductive materials and of materials having other special properties, in Romania.

В статье коротко изложены области потребления особо чистых, полупроводниковых и с особыми физическими и химическими свойствами, материалов; специфические особенности этих материалов от которых зависит их спрос потребителями; перспективы развития особо чистых материалов, особенно кремния и арсенида галия для наземной солнечной энергетики; главные аспекты развития исследовательских работ и производства особо чистых, полупроводниковых и с особыми физическими и химическими свойствами материалов в нашей стране.

Materialele ultrapure, cu proprietăţi semiconductoare şi cu alte proprietăţi fizice şi chimice deosebite, au revoluţionat, într-un timp nebănuit de scurt, întreaga dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii.

Progresul tehnico-ştiinţific înregistrat pe plan mondial, ca şi în ţara noastră, dezvoltarea în ritm rapid a unor ramuri noi de producţie materială, diversificarea continuă a producţiei şi, totodată, necesităţile impuse de automatizare şi cibernetizare, fac ca, în prezent şi mai ales în perspectivă, să se lărgească domeniile de utilizare a materialelor semiconductoare şi a altor materiale de înaltă puritate.

În prezent, asistăm la adevărate întreceri în folosirea diferitelor tipuri de astfel de materiale — cu performanţe crescînde din punct de vedere calitativ şi economic — în aproape toate domeniile tehnicii avansate: electronică, microelectronică, electrotehnică, energetică nucleară, telecomunicaţii, tehnica de calcul, tehnica laserilor şi spaţială, tehnica microprocesoarelor şi a roboţilor, tehnica microundelor şi criogenică, detectoare de radiaţii, acumulatoare de energie, conversia energiei solare în energie electrică, industria materialelor ultrapure şi rezistente la temperaturi înalte, în optică, chimie, medicină şi altele.

Dezvoltarea complexă şi armonioasă a întregii economii naţionale şi, în special, a domeniilor de tehnică avansată menţionate a impus şi în ţara noastră o dezvoltare corespunzătoare a cercetării şi producţiei de materiale ultrapure, semiconductoare şi cu alte proprietăţi deosebite.

Dacă în urmă cu două decenii în ţara noastră, exista doar un colectiv restrîns de cercetare, în cadrul Institutului de Cercetări Chimice, în prezent, funcţionează Întreprinderea de Cercetare şi Producţie Materiale Semiconductoare, creată din iniţiativa, sub conducerea şi sprijinul permanent al tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, preşedintele Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie. Potrivit orientărilor privind dezvoltarea ramurilor de vîrf ale economiei naţionale pe

DIAMANTA LAUDONIU, director, Întreprinderea de Cercetare şi Producţie Materiale Semiconductoare — Bucureşti

perioada 1986—1990, producția de materiale ultrapure, semiconductoare și cu proprietăți deosebite urmează a fi amplificată și diversificată corespunzător cerințelor acestora, pe baza programelor speciale stabilite.

Spre deosebire de metale, materialele semiconductoare posedă unele particularități specifice, de care depinde solicitarea lor într-un domeniu sau altul: conductibilitatea electrică a acestora crește odată cu creșterea temperaturii; au sensibilitate ridicată față de lumină și radiațiile ionizante; sînt redresoare de curent; formează contacte neohmice cu un metal sau cu un alt material semiconductor etc.

Proprietățile materialelor semiconductoare pot fi modificate sensibil de existența în acestea a unor concentrații infime de impurități chimice sau defecte de structură în rețeaua cristalină.

În practică, pentru obținerea materialelor ultrapure, semiconductoare, se pornește de la necesitatea eliminării, în primul rînd, a tuturor impurităților chimice dintr-un material, deoarece nu este posibil să se stabilească influența fiecărei impurități asupra proprietăților materialelor semiconductoare. După aceasta, materialul este supus unei impurificări riguros controlate, cu anumite elemente chimice (fosfor, arsen, bor etc.), astfel alese încît materialului ultrapur respectiv să i se confere proprietățile semiconductoare dorite — conductibilitate de tip „*n*" (negativă) sau de tip „*p*" (pozitivă). Este cunoscut că funcționarea majorității dispozitivelor semiconductoare se bazează pe conductibilitatea conferită de aceste impurități, iar dacă în zona temperaturilor de lucru se ajunge la conductibilitatea electrică intrinsecă a materialului, atunci dispozitivele semiconductoare respective ies din uz.

Se consideră bun un material semiconductor, atunci cînd numărul purtătorilor de sarcină electrică, obținut pe seama impurificării controlate, rămîne mai mic decît numărul purtătorilor de sarcină intrinseci ai materialului. Spre exemplu, la siliciu, care conține $4{,}96 \cdot 10^{22}$ atomi de siliciu la un centimetru cub, suma impurităților în acesta nu trebuie să depășească 10^{-11}%.

Ca materiale ultrapure de la care urmează să pornească impurificarea controlată sînt considerate cele cu un conținut de impurități cuprins între 10^{-7} și 10^{-10}%, respectiv materialele cu puritate de 99,9999999÷99,9999999999%, notate prescurtat 9 N, 10 N . . . 12 N etc.

Pentru a ilustra necesitatea purificării cît mai avansate, se cunoaște de exemplu, că germaniul purificat pînă la 100 atomi impurități la 1,5 mrd. atomi de germaniu, are o rezistență specifică de 0,5 Ω.cm, putîndu-se fabrica din el diode cu tensiuni inverse de 12 V; la o purificare cu două ordine de mărime mai avansată, respectiv pînă la 1 atom impuritate la 1,5 mrd. atomi de germaniu, rezistența specifică a germaniului ajunge la 50 Ω.cm, din el putîndu-se obține diode cu tensiunea inversă mai mare de 500 V.

Nomenclatura materialelor ultrapure și semiconductoare este foarte diversificată, cuprinzînd sute de produse, iar numărul lor continuă să crească.

Dintre substanțele elementare, un număr de 12, plasate în coloanele III—VII ale clasificării periodice a elementelor chimice, se consideră că au proprietăți semiconductoare: borul, carbonul, siliciul, fosforul, sulful, germaniul, arseniul, seleniul, staniul, stibiul, telurul, iodul, precum și o gamă foarte largă de alte elemente ultrapure folosite ca atare sau în diverse combinații chimice. Dintre acestea, siliciul și germaniul au proprietăți remarcabile, ceea ce determină folosirea lor într-un număr mare de domenii, care sînt, binecunoscute.

În afară de semiconductorii elementari, există o gamă foarte largă de alte materiale semiconductoare, și anume:

— Compuși semiconductori, formați din elemente chimice simple, situate în grupe diferite ale sistemului periodic, dintre care cel mai mult studiați sînt compușii:

$A^{III}B^{V}$, respectiv — InSb, GaAs, GaP, InP, InAs,
$A^{II}B^{VI}$, respectiv — CdS, CdTe, ZnTe, HgTe, CdSe, HgSe;
$A_2^{V}B_3^{VI}$, respectiv — Bi_2Te_3, Sb_2Te_3, Bi_2Se_3;
$A_2^{III}B_3^{VI}$, respectiv — In_2Te_3;
$A^{I}B^{VI}$, respectiv — As_2Te, Ag_2Se, Ag_2S, ș.a.

De mare perspectivă sînt compușii de tip $A^{III}B^{V}$ și $A^{III}B^{VI}$, binari și ternari, care se folosesc pentru dispozitive optoelectronice.

— Aliaje semiconductoare, formate din semiconductori elementari, ca, de exemplu: B — Si; Si—C; Ge—Si; din semiconductori elementari și compuși semiconductori, ca, de exemplu: Ge—InSb; Te—GaSb; din compuși semiconductori între ei, ca, de exemplu: InSb—GaSb; InAs—GaAs.

— Semiconductori oxidici, ca, de exemplu, ZnO, TiO_2, SnO_2, CuO_2.

— Semiconductori lichizi, care reprezintă topituri ale unor elemente semiconductoare, materiale oxidice, unele sulfuri, seleniuri, telururi ș.a.

— Semiconductori organici, ca, de exemplu, naftalina, antracenul, unii polimeri etc.

De mare perspectivă sînt și următoarele materiale ultrapure și semiconductoare:

— ceramice semiconductoare de tipul titanaților de bariu, stronțiu, plumb, folosite pentru reglaje termice;

— compuși, ca: azoturi, fosfuri, carburi, folosite pentru dispozitive electronice lucrînd la temperaturi extreme sau ca materiale suprarefractare și foarte inerte;

— galiul, folosit în industria electronică pentru diode luminiscente și în sateliții de telecomunicații, precum și în tehnica de apărare;

— indiul, folosit în termogeneratori electrici solari, pentru producerea de elemente fotogalvanice din folii de Cu—In—Se, care sînt mai ieftine și mai eficiente decît cristalele de siliciu, în dispozitive semiconductoare, componente electronice, aliaje de lipit, acoperiri, aparatură de măsură și control, pentru reactoarele nucleare ș.a.;

— telurul, folosit pentru elemente refrigeratoare și termogeneratoare — pe bază de telururi de bismut și plumb, în producția de laseri și aparate receptoare — pe bază de telurură de plumb, în pro-

ducţia de detectori — pe bază de cadmiu — mercur — telur;

— bismutul, folosit în producţia de aliaje semiconductoare pentru termogeneratori şi elemente refrigeratoare, în industria farmaceutică şi în energetica nucleară;

— aluminiul, folosit în microelectronică pentru producerea de elemente discrete, scheme integrate foarte complexe, mijloace de protecţie, în industria optică, pentru filtre, oglinzi ş.a., în criogenie, pentru învelişuri ale conductorilor şi cablurilor magnetice supraconductoare;

— plumbul este folosit în microelectronică, în special sub formă de compuşi, pentru fabricarea de elemente Peltier şi filtre infraroşii. Sub formă de metal, plumbul ultrapur este folosit pentru ecranare la cablurile supraconductoare, iar în tehnica nucleară — pentru producerea de monocromatori şi pentru protecţia contra radiaţiilor gama. În aliaj cu staniul şi stibiul ultrapure, este folosit pentru aliaje de lipit, de înaltă puritate;

— arseniul şi fosforul sînt folosite intens în ultima perioadă pentru producerea de GaAs şi GaP cu proprietăţi semiconductoare;

— materiale de contact, ultrapure, folosite pentru contacte electrice în dispozitive electronice, obţinerea de joncţiuni, lipiri de diferite subansambluri, depuneri de pelicule metalice;

— reactivi de puritate e.g. şi MOS, folosiţi ca materii prime în producţia de materiale ultrapure şi semiconductoare şi ca materiale auxiliare (decapanţi, degresanţi, corodare selectivă) în industria de componente electronice.

O categorie aparte de materiale ultrapure cu proprietăţi deosebite o reprezintă granaţii. Se cunosc compuşi de tip granat, ca: $Y_3Fe_5O_{12}$, $Y_3Al_5O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Nd_3Ga_5O_{12}$ ş.a., care sînt utilizaţi la obţinerea componentelor pentru memorii de calculatoare de mare capacitate, dispozitive radar, dispozitive magneto-optice, pentru laseri şi altele.

În ţara noastră, sînt solicitate din ce în ce mai mult şi pe o scară tot mai largă materiale din cele menţionate.

Unele materiale ultrapure şi cu proprietăţi semiconductoare, au fost cercetate şi asimilate şi în ţara noastră (siliciu, germaniu, compuşi semiconductori, alte combinaţii chimice, elemente, reactivi etc.).

Prin importanţa pe care o acordă partidul şi statul nostru, direct tovarăşul Nicolae Ceauşescu, secretar general al partidului preşedintele Republicii Socialiste România, dezvoltării ramurilor de vîrf ale economiei naţionale, a progresului tehnic şi calităţii, domeniul materialelor ultrapure şi semiconductoare beneficiază de ritmuri înalte de dezvoltare. În cincinalul următor, producţia fizică va creşte de peste 12 ori, concomitent cu diversificarea sortimentală şi introducerea în fabricaţie a unor produse noi, asigurînd totodată, un nivel calitativ competitiv.

Obţinerea materialelor ultrapure, semiconductoare şi cu proprietăţi chimice şi fizice deosebite a pus în faţa specialiştilor probleme tehnologice şi de aparatură principial noi. Pe măsura creşterii cerinţelor faţă de puritatea chimică şi de celelalte proprietăţi ale acestor materiale, cresc vertiginos şi dificultăţile tehnologice de obţinere a lor, perfecţionarea tehnologiilor trebuind a fi făcută în pas cu dezvoltarea ramurilor care solicită materialele respective.

Tehnologia materialelor ultrapure şi semiconductoare cuprinde, în prima etapă, o serie de tehnici şi metode chimice şi fizice clasice de purificare avansată, pînă la obţinerea de substanţe policristaline. Printre aceste metode amintim: evaporarea şi condensarea; sublimarea şi distilarea; rectificarea; precipitarea selectivă; depuneri din faza de vapori; extracţia cu solvenţi organici; adsorbţia pe schimbători de ioni; cristalizarea şi recristalizarea; electroliza; reducerea şi oxidarea ş.a.

Materialele policristaline nu întotdeauna pot fi folosite ca atare în dispozitive semiconductoare, deoarece conţin multe fisuri, neomogenităţi şi alte defecte ale reţelei cristaline, iar la suprafaţa cristalelor se concentrează multe impurităţi şi au loc diverse recombinări.

În dispozitivele semiconductoare, materialele se folosesc, în general, sub formă monocristalină, deoarece sub această formă proprietăţile lor semiconductoare sînt dirijabile; totodată, monocristalele sînt lipsite de neajunsurile materialelor policristaline, menţionate.

Materialele ultrapure monocristaline se obţin din materiale policristaline, după o purificare şi mai avansată a lor, prin diferite metode fizice.

Unele din aceste metode fizice pot combina purificarea materialului, impurificarea controlată şi creşterea monocristalului (recristalizarea zonară), altele, după impurificarea controlată, sînt folosite pentru tragerea monocristalului din topitură după metodele Czochralski, Stockbarger, Bridgman, Stepanov, sau pentru depunerea monocristalului în straturi epitaxiale pe diferiţi suporţi (epitaxia prin evaporarea şi condensarea în vid, epitaxia din fază gazoasă sau lichidă ş.a.).

Materialul obţinut sub formă de monocristal este tăiat sub formă de plachete subţiri, care sînt supuse, în continuare, unor prelucrări speciale (decapări, şlefuiri ş.a.).

În tehnologia obţinerii materialelor ultrapure şi semiconductoare, un rol primordial îl are asigurarea purităţii mediului de lucru, din care pot proveni impurităţi, ca: N, O_2, CO_2, SO_2, CH_4, NH_3, H_2S, NO_2, Cl_2 şi un număr mare de metale, a purităţii reactivilor folosiţi ca acizi, baze, săruri, apa şi a purităţii materialelor din care este confecţionată aparatura.

Impurificarea materialelor semiconductoare cu elemente din materialele folosite la confecţionarea aparaturii este apreciabilă. Din această cauză, în majoritatea cazurilor se impune ca aparatura chimică să fie realizată din materiale de înaltă puritate, în primul rînd din sticlă de cuarţ, grafit şi altele.

În toată lumea, ca şi în ţara noastră, problemei asigurării purităţii mediului, a reactivilor auxiliari şi a materialelor din care este confecţionată apara-

tura i se acordă o deosebită atenţie. În unele ţări, se organizează chiar laboratoare sterile specializate.

Diverşi cercetători studiază şi alţi factori care ar putea influenţa puritatea materialelor semiconductoare în procesul obţinerii lor. De exemplu, unii specialişti din S.U.A. au ajuns la concluzia că fumătorii expiră, chiar şi la cîteva ore după consumarea ultimei ţigări, de 40 de ori mai multe elemente poluante decît cei nefumători. Se studiază, de asemenea, în ce măsură alimentele consumate, pasta de dinţi folosită sau îmbrăcămintea purtată de lucrători influenţează asupra purităţii produselor. Se apreciază, astfel, că bacteriile, chiar şi cele distruse, sînt deosebit de periculoase, conţinînd sodiu sau potasiu ce pot influenţa materialele semiconductoare utilizate în componentele microelectronice.

Este interesant de asemenea, de relevat preocupările din unele ţări, ca S.U.A., Japonia, unele ţări din Europa, de a realiza în cosmos semiconductori de toate tipurile, unii compuşi, aliaje şi diferite piese. În acest mediu lipsit de gravitaţie se obţin cristale de o puritate extraordinară şi de dimensiuni mai mari ca pe pămînt, cu suprafeţe şi structuri cristaline perfecte, în care densitatea dislocaţiilor este de 6 ori mai redusă decît în eşantioanele obişnuite. În laboratoarele spaţiale complet automatizate, experienţele privind obţinerea de astfel de materiale au loc noaptea, cînd cosmonauţii dorm, deoarece s-a dovedit că prezenţa omului poate produce modificări ale gravitaţiei şi, deci, modificări ale procesului tehnologic.

Un aspect deosebit al chimiei materialelor ultrapure semiconductoare îl constituie controlul analitic al concentraţiei impurităţilor, atît în materialele finite, cît şi în materialele intermediare, pe parcursul tuturor operaţiilor tehnologice din procesul de producţie. În acest scop, o importanţă deosebită o au metodele de analiză, care să asigure, pe cît posibil, determinarea calitativă şi cantitativă a unui număr maxim de impurităţi dintr-o singură operaţie şi care să aibă, totodată, sensibilitatea necesară, avînd în vedere faptul că limita inferioară a impurităţilor admise este tot mai coborîtă.

În tabelul 1 sînt redate unele metode de analiză practicate, precum şi limitele inferioare ale conţinutului de impurităţi ce pot fi determinate prin aceste metode.

Metoda universal folosită este spectrometria de masă cu scînteie, care permite să se determine într-o probă circa 60—70 impurităţi şi conţinuturi de pînă la $10^{-6} - 10^{-7}$%.

O problemă importantă, specifică acestui gen de analize, este verificarea rezultatelor, care se poate face prin compararea rezultatelor obţinute prin diferite metode în alte laboratoare, introducerea în probe de microimpurităţi sub formă de izotopi radioactivi ai elementului cercetat, pregătirea de mostre sintetice ş.a.

Determinarea exactă a elementelor analizate este puternic influenţată de impurităţile de suprafaţă ale mostrelor pregătite pentru analiză. Cercetările efectuate au stabilit că îndepărtarea prealabilă a stratului superficial de pe mostră conduce, în cazul unei analize spectrale de masă, la o scădere de 50—100 ori a conţinutului elementelor determinate.

Tabelul 1

Metoda	Limita inferioară privind conţinutul	
	pentru majoritatea elementelor	pentru unele elemente
Fotometria	10^{-9}	10^{-11}
Fluorometria	10^{-10}	10^{-11}
Metode cinetice	10^{-11}	10^{-13}
Voltampermetria de inversiune	$5 \cdot 10^{-11}$	10^{-12}
Spectroscopia soluţiilor	10^{-10}	10^{-11}
Spectrofotometria atomică de adsorbţie sau atomică fluorescentă în:		
— flacără	10^{-10}	10^{-12}
— fără flacără	10^{-12}	$5 \cdot 10^{-14}$
Cromatografie chelatică gazoasă	10^{-11}	10^{-13}
Metoda röentgenfluorescentă	10^{-9}	—
Metoda radioizotopică	10^{-15}	$5 \cdot 10^{-17}$
Metode prin activare	10^{-13}	10^{-14}
Spectroscopia de masă	10^{-12}	10^{-15}

Avînd în vedere cerinţele mereu în creştere faţă de gradul de puritate a materialelor, se caută noi metode de analiză sau se perfecţionează cele existente. Printre direcţiile de perspectivă se numără: dezvoltarea metodelor spectrometriei de emisie, atomice şi de absorbţie; perfecţionarea spectrometriei de masă cu scînteie, a spectrometriei de masă în gaze, a cromatospectrometriei de masă şi a analizei prin activare; perfecţionarea, de asemenea, a metodelor de determinare a impurităţilor sub formă de gaze.

În ultima vreme se fac cercetări pentru determinarea microimpurităţilor prin metoda spectroscopiei cu laser, practicată sub diferite variante, cu posibilităţi de modernizare rapidă. Această metodă ar permite, totodată, excluderea pregătirii chimice a probei, ceea ce are o mare importanţă pentru precizia analizei respective.

În afara analizei chimice a materialelor ultrapure semiconductoare, de o importanţă deosebită este controlul parametrilor electrofizici ai materialului finit, din care se fabrică dispozitivele semiconductoare şi stabilirea unei corelări între proprietăţile materialelor semiconductoare şi caracteristicile dispozitivelor semiconductoare. Principalii parametri electrofizici ai unui material semiconductor sînt: tipul de conductibilitate („*n*" sau „*p*"), rezistenţa specifică, timpul de viaţă al purtătorilor de sarcină minoritari, caracteristicile joncţiunilor *p*—*n*, precum şi distanţele dintre joncţiunile *p*—*n*, în cazul unei structuri cristaline cu mai multe joncţiuni de acest fel.

Pentru studierea comportării impurităţilor donoare şi acceptoare, implantate în mod controlat în materialul ultrapur, şi pentru determinarea mobilităţii purtătorilor de sarcină, în acesta se măsoară coeficientul Hall, la temperatura camerei, ca şi la temperaturi scăzute.

Din prognozele privind dezvoltarea tehnologiilor de producție a materialelor ultrapure, semiconductoare și cu proprietăți fizice și chimice deosebite, rezultă că, în perspectivă, se prevede, cu mici excepții, dezvoltarea tuturor materialelor semiconductoare cunoscute, ca și elaborarea altora noi. În cele ce urmează ne vom opri în special asupra siliciului și arseniurii de galiu, ca materiale principale și cu mari perspective de folosire în energetica solară terestră.

Dintre toate materialele semiconductoare, siliciul ocupă locul cel mai important: din el se fabrică în prezent peste 90% din dispozitivele semiconductoare. Se preconizează că și în viitor siliciul va ocupa același loc. Din totalul de peste 3 000 t siliciu monocristalin produs în anul 1980, în țările capitaliste, circa 85% au fost obținute ca siliciu monocristalin de înaltă puritate, prin metoda tragerii din topitură (Czochralski).

Literatura de specialitate indică raportul de 1 : 4 între siliciul obținut prin metoda recristalizării zonare și metoda tragerii din topitură (Czochralski), preconizîndu-se creșterea în viitor a ponderii siliciului tras din topitură.

Consumul de siliciu monocristalin în perspectivă este legat de folosirea largă a acestuia în industria radiotehnică și electronică și în energetica solară terestră.

După datele de prognoză publicate în Japonia, consumul mondial de siliciu monocristalin în anul 1984 va reprezenta 3 650 t, din care 1 185 t vor fi folosite pentru celule solare, iar în anul 1985, consumul va crește pînă la 4 767 t, din care 2 067 t se vor folosi pentru celule solare.

Considerînd că se menține ritmul de creștere a consumului mondial realizat în ultimii ani, se poate deduce că necesarul în siliciu va atinge 10—15 mii t/an, la nivelul anului 1990, și peste 20 mii t/an, la nivelul anului 2000.

Avîndu-se în vedere că și în viitor va predomina siliciul obținut prin metoda tragerii din topitură (Czochralski), se acordă o atenție deosebită perfecționării instalațiilor și aparaturii folosite pentru această metodă. Spre exemplu, dimensiunile standard ale diametrelor cristalelor au evoluat astfel: 50 mm, în 1975, 76 mm, în 1979, 100 mm, în 1981, ajungîndu-se în prezent la 125 mm. A început tragerea de monocristale cu diametrul de 150 mm, iar din punct de vedere tehnologic se consideră fundamentală obținerea de cristale cu diametrul de 200 mm.

Noua generație de aparatură permite tragerea de monocristale de siliciu prin metoda Czochralski cu diametre de 150 mm, din încărcături de 60 kg, cu scoatere medie de 50—55%, în regim complet automatizat. Lungimea barelor de cristal poate fi pînă la 2 500 mm, fără să fie corelată însă cu diametrul maxim (de exemplu, la un diametru de 150 mm, barele de monocristal de siliciu au lungimi de 1 300, pînă la 1 500 mm).

Avînd în vedere cerințele severe impuse de consumatori față de calitatea plachetelor de siliciu obținut prin metoda tragerii din topitură (Czochralski), firmele importante din diverse țări efectuează cercetări intense privind perfecționarea metodelor de tragere a monocristalelor, în scopul creșterii purității generale a siliciului, în special prin reducerea conținutului de oxigen și, legat de scăderea conținutului acestuia, reducerea defectelor de structură.

Prin diverse metode descrise în literatură, se poate asigura reducerea concentrației de oxigen pînă sub 10^{17} cm^{-3}.

Tendințele de dezvoltare a dispozitivelor semiconductoare pe bază de siliciu obținut prin metoda tragerii din topitură necesită dezvoltarea în continuare a tehnologiei și aparaturii pentru depunerea siliciului în straturi epitaxiale omogene și fără defecte, pe suporți cu diametre de 150 mm și mai mari.

Cu toate că există multe metode noi de depunere epitaxială a structurilor de siliciu, majoritatea acestora se va obține încă o perioadă îndelungată prin epitaxia din fază gazoasă, care este relativ mai economică și permite depuneri de straturi cu densitate mică de defecte, procesul pretîndu-se la perfecționări în continuare.

În prima etapă a epitaxiei din faza gazoasă urmează a fi folosite reactoare cu funcționare periodică, acestea putînd lucra la presiuni scăzute și la temperaturi de circa 1000°C, precum și reactoare pentru depunerea în plasmă a straturilor de siliciu. În etapa a doua, este necesară folosirea de aparatură cu funcționare continuă, complet automatizată, întrucît, cu creșterea diametrelor plachetelor, construcția reactoarelor cu funcționare periodică devine mai complicată, ceea ce ar duce la consumuri energetice și de materiale ridicate.

În perspectivă este preconizată dezvoltarea metodei privind epitaxia din fascicule moleculare și, de asemenea, a metodelor bazate pe recristalizarea de straturi din siliciu amorf sau policristalin, prin depuneri pe suporți monocristalini sau pe suporți amorfi izolatori.

Siliciul monocristalin obținut prin metoda recristalizării zonare este solicitat mai mult în producția de dispozitive pentru microelectronică, acest sortiment de siliciu avînd unii indicatori de calitate mai buni decît ai siliciului obținut prin tragerea din topitură: o concentrație scăzută de impurități electric active, de oxigen și carbon, precum și durată ridicată de viață a purtătorilor de sarcină minoritari.

În același timp, metoda recristalizării zonare permite creșterea diametrelor barelor de siliciu monocristalin de la 76 mm, cît se practică în prezent, la 100 și 125 mm, aceste dimensiuni fiind mai economice pentru microelectronică.

În ultima vreme, siliciul de înaltă puritate este din ce în ce mai mult solicitat de dezvoltarea crescîndă a energeticii solare terestre, pentru producerea de celule solare. Folosirea siliciului pentru celule solare răspunde mai bine decît alte materiale cerințelor impuse de energetica solară, respectiv asigură un randament de transformare a energiei solare în energie electrică de peste 10%, un cost al energiei electrice sub un dolar/watt; important fiind și faptul că siliciul, ca materie primă pentru siliciu ultrapur, nu este un material deficitar. Totuși,

în raport cu tehnologiile existente, siliciul ultrapur obținut este scump, iar folosirea lui în celule solare ridică, de asemenea, costul acestora (costul siliciului reprezintă circa 20% din costul unei baterii solare). De aceea, pentru soluționarea creării de baterii solare economice, pe seama folosirii siliciului este necesar să fie elaborate procese tehnologice ieftine de obținere a acestuia, astfel încît, de exemplu, să se asigure costul unei baterii solare cu mult sub 100 dolari/m², față de 10 000 dolari pe m², în 1978.

Lucrările în această direcție sînt concentrate spre obținerea de metode ieftine de producere a siliciului monocristalin ultrapur, precum și de metode de obținere a siliciului în foi subțiri de suprafață mare.

Ultima direcție pare mai de perspectivă, întrucît depunerea de straturi subțiri de siliciu pe suporți ieftini reduce substanțial consumul de material, reducînd corespunzător și costul celulelor solare.

Sînt cunoscute metode de obținere de straturi subțiri de siliciu cu structură monocristalină, policristalină și amorfă. Perspectiva folosirii straturilor de siliciu cu structură amorfă a devenit evidentă în ultimii ani, cînd pentru producerea acestuia s-a folosit disocierea SiH_4 în plasmă.

În prezent, se fac cercetări în toate țările pentru obținerea de siliciu solar ieftin, cu folosirea de metode dintre cele mai variate, care însă, nu vor fi descrise în acest articol.

Subliniem doar perspectiva mare pe care o prezintă folosirea siliciului amorf, obținut în plasmă, care, spre deosebire de siliciul cristalin, posedă un coeficient de absorbție de 10 ori mai mare în partea vizibilă a spectrului, ceea ce permite să se absoarbă o parte mai mare de radiații solare (80%) într-un strat cu o grosime de numai 1 μ, în loc de 10—100 μ pentru siliciul cristalin. Siliciul amorf, obținut în plasmă, reprezintă un tip absolut nou de material, care se deosebește atît de siliciul cristalin, cît și de siliciul amorf, cunoscut anterior.

Pe lîngă siliciu, în ultima perioadă se constată tendința cererii crescînde de compuși semiconductori. Dintre aceștia, un prim loc îl ocupă arseniura de galiu (GaAs), care este folosită pentru fabricarea de dispozitive pentru diverse scopuri industriale, înlocuind alte materiale semiconductoare tradiționale. Acest material asigură viteze mult mai mari în tehnicile de transmitere a informațiilor, rapiditate crescută în funcționarea mașinilor electronice de calcul și mai mare rezistență la șocuri mecanice a dispozitivelor.

În energetica solară terestră, una dintre căile de reducere a costului o reprezintă și folosirea radiației solare concentrate pentru creșterea randamentului de transformare. În prezent, această tehnică se elaborează intens în întreaga lume. Elementele cele mai de perspectivă pentru radiația solară concentrată, pînă la cîteva mii de sori, sînt elementele solare pe bază de heterostructuri în sistemul GaAs—AlAs, aceste elemente asigurînd, în prezent, cel mai mare randament de transformare, respectiv pînă la 25%. Aceasta se obține datorită unei serii de caracteristici mai avantajoase ale materialului semiconductor pe bază de GaAs față de siliciu (lățimea zonei interzise mult mai aproape de valoarea optimă permite folosirea de straturi mult mai subțiri, are sensibilitatea mai mică la temperaturi mai ridicate). Printre neajunsurile compusului semiconductor GaAs trebuie arătat prețul de cost mult mai ridicat al acestuia decît al siliciului și viteza mai ridicată a proceselor de recombinări la suprafață, care reduce eficiența de transformare a energiei solare. Potrivit unor calcule, creșterea producției mondiale de GaAs semiconductor va fi de circa 70%, în perioada pînă în 1990.

Nivelul atins de dezvoltarea armonioasă a economiei naționale în cei 40 de ani de la revoluția de eliberare socială și națională, antifascistă și antiimperialistă, în special în ultimii 20 de ani, ca și crearea bazei corespunzătoare, tehnico-materiale și de cadre, constituie premize sigure pentru realizarea programelor de dezvoltare a economiei naționale în perspectivă, stabilite sub directa îndrumare a tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului, președintele Republicii Socialiste România, inclusiv a programului de amplificare și diversificare a producției de materiale ultrapure, cu proprietăți semiconductoare și cu alte proprietăți fizice și chimice deosebite.

Bibliografie

1. * * * Elektronikpraxis, 16, nr. 11, 1981, p. 118.
2. UCHDA, M. Industrial Rare Metals, 1980, N 72.
3. * * * Catalogul firmei Wacker „Hyperpure Silicon crystale crucible pulled (Cz)" E 1021, 1981, VIII.
4. * * * Wacker Chemitronic Information, 3, 1983.
5. * * * Japan Chemical Weck, 23, 16/IX, 1982, p. 1170.
6. * * * Metal Bulletin Monthly, nr. 22, 1981.
7. * * * Semi-Insulating III—V Materials, Nottingham, 1980.
8. KOCH, O. G., LA FLEUR, P. D., MORRISON, G. H. (ed.) Pure and Appl. Chem. 54, nr. 8, 1982.
9. * * * Japan Economic Journal, 20, nr. 991, 1982.
10. * * * Mining Journal, 299, nr. 7669, 1982.
11. AGAFONOV, I. L., DEVEATÎH, G. G., Mass-spectrometriceskii analiz gazov i parov osoboi cistoti. M: Nauka, 1980.
12. * * * Spectroscopiceskie metodî opredelenia sledov elementov, M: Mir, 1979.
13. * * * Markt und Techn., N 36, 7/IX, 1979, p. 1.
14. HAMAKAVA, Y. Internat. J. Solar Energy, 1, nr. 1, 1982.
15. KUWANO, Y. YEE, 19, nr. 186, 1982.
16. ALFEROV, J. I., ANDREEV, V. M., KAGAN, M. B., PROTASOV, N. N., TROFIM, V. G. Fiz. i tehn. poluprovodnikov, ed. 4, 1970, p. 2378.
17. JAMES, L. W. și MOON, R. L. Appl. Phys. Lett. 26, nr. 8, 1975.
18. SAHAI, R., EDWELL, D. D., HARRIS, I. S., Appl. Phys. Lett, 34, nr. 2, 1979.
19. HOVEL, H. Solar Energy Materials, 2, nr. 3, 1980.
20. * * * Prognoz razvitia tehnologii proizvodstva poluprovodnikovîh materialov i metallov vîsokoi cistoti, 2, Moskva 1984.
21. UGAI, IA. A., Vvedenie v himiu poluprovodnikov, Moskva, Vîsşaia Skola, 1975.
22. RUSU, GH. I. Semiconductori organici, Ed. Tehnică, București, 1982,
23. SAŞKOV, IU. M. Metallurghia poluprovodnikov, Metallurgizdat, Moskva, 1960.
24. KRASIUK, B. A., GRIBOV, A. I. Poluprovodniki germanii i kremnii, Metallurgizdat, Moskva, 1961.
25. DIMA, I., MUNTEANU, E. Materiale și dispozitive semiconductoare, Ed. Didactică și pedagogică, București, 1980.
26. * * * Analiz mirovovo urovnea naucinîh issledovanii i tehnologii proizvodstva poluprovoddikovîh materialov i metallov vîsokoi cistotî Vîpusk 5, Moskva, 1984.
27. FRITZCHE, C. Hestellung von Halbleitern, VEB Verlag Technik, Berlin, 1961.
28. BELEAEV, A. I., JEMCIUJINA, E. A., FIRSANOVA, L. A. Metallurghia cistîh mettalov i elementarnîh poluprovodnikov, Izd. Metallurghia, 1969, Moskva.
29. MEDVEDEV, S. A. Voedenie v tehnologhiiu poluprovodnikovîh materialov, Izd. Vîsşaia Skola, Moskva, 1970.
30. * * * Transistor technology, Edited by H. E. Bridgers, J. H. Scaff, J. N. Shive and F. I. Biondi, New York, 1958.

DUMITRU GOIDEA

Elaborarea și dezvoltarea catalizatorilor pentru procesele de prelucrare și chimizare a țițeiului

C.Z.: 665.6: 66.097.3

Datorită extinderii rapide a proceselor catalitice în industria de prelucrare a țițeiului și petrochimie, a fost necesară studierea catalizatorilor folosiți în aceste procese. Astfel, s-au cercetat fluxurile tehnologice de obținere a catalizatorilor și condițiile în care se obțin performanțe superioare în procesele de conversie a hidrocarburilor. S-au studiat, de asemenea, caracteristicile fizico-structurale ale suporților catalitici și ale catalizatorilor, prin metode complexe, utilizînd aparatură specifică. Rezultatele cercetărilor au permis trecerea la proiectarea unor instalații industriale de producere a catalizatorilor, care vor acoperi, în perioada de perspectivă, practic, integral, consumul de catalizatori din rafinării și combinate petrochimice.

The ever wider use of the catalytic processes in the crude processing industry and petrochemistry brought about the studying of the catalysts required by these processes. Thus, the researches were directed towards the technological processes of obtaining the catalysts and the conditions under which high performances can be obtained in the processes of hydrocarbons conversion. The physico-structural characteristics of the catalytic carriers and of the catalysts were approached by means of complex methods and specific equipment. The results of the researches were used in the design of industrial plants for catalysts, whose production would entirely satisfy the domestic demand of catalysts for refineries and petrochemical plants.

Благодаря быстрому распространению каталитических процессов в нефтеперерабатывающей промышленности и нефтехимии понадобилось изучение катализаторов, применяемых в этих процессах. Таким образом были изучены технологии получения катализаторов и условия добивания высших показателей в процессах превращения углеводородов. Были также изучены физико-структурные характеристики каталитических носителей и катализаторов при помощи комплексных методов с применением специфической аппаратуры. Результаты исследований позволили проектировать промышленные установки производства катализаторов, которые в перспективе обеспечат практически полностью потребности нефтеперерабатывающих заводов и нефтехимических комбинатов в катализаторах.

Ca urmare a dezvoltării rapide a industriei chimice din țara noastră, un număr mare de cercetări a fost orientat spre elaborarea unor procese catalitice pentru valorificarea superioară a materiilor prime disponibile. Această situație a determinat și efectuarea unor cercetări pentru stabilirea fluxurilor tehnologice de obținere sau de perfecționare a catalizatorilor, realizate la scară industrială. S-a urmărit, în special, obținerea unor catalizatori cu performanțe superioare, caracterizate prin consumuri reduse de materii prime și energie, productivitate ridicată și cost redus al produselor finite, cunoscîndu-se faptul că aceștia influențează direct progresul tehnic și eficiența economică a industriei de prelucrare și chimizare complexă a țițeiului.

DUMITRU GOIDEA, director adj. științific, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.

Principala sarcină de studiere a tehnologiilor de producere a catalizatorilor și de perfecționare, în continuare, a unei game largi de catalizatori a revenit Institutului de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — I.C.I.T.P.R. — Ploiești, în colaborare cu alte unități ale Institutului Central de Chimie, pe baza unui program prioritar, stabilit la indicația conducerii superioare de partid și de stat.

În etapa actuală, în țara noastră, în industria chimică și în alte ramuri industriale se folosesc peste 120 de catalizatori. Structura consumului de catalizatori din 1984 este dată în tabelul 1.

Din acest tabel, rezultă că cele mai mari cantități de catalizatori se consumă în rafinării și instalații petrochimice, fapt care motivează studierea lor prioritară.

Procesele catalitice și catalizatorii care au făcut obiectul studiilor efectuate în scopul îmbunătățirii

Tabelul 1

STRUCTURA ACTUALĂ A CONSUMULUI DE CATALIZATORI

Nr. crt.	Grupele de catalizatori	Ponderea în consumul de catalizatori, %
	Catalizatori pentru prelucrarea țițeiului	27,4
	Catalizatori pentru sinteze petrochimice	22,8
	Catalizatori pentru sinteze organice	6,9
	Catalizatori pentru sinteze anorganice	14,9
	Alumine active (suporți catalitici și adsorbanți)	8,2
	Site moleculare	7,1
	Cărbuni activi (suporți catalitici și adsorbanți)	12,7
		100,0

performanțelor sau al asimilării lor în fabricație sînt date în tabelul 2.

Din analiza activității depuse în domeniul cercetării și al producerii de catalizatori necesari în ramura rafinării țițeiului și a petrochimiei, a rezultat că peste 25 de catalizatori au fost realizați la fază industrială — majoritatea pe baza cercetărilor proprii —, iar alții urmează să fie produși la scară industrială în viitorul cincinal, tehnologiile respective fiind elaborate.

Cercetările efectuate în domeniul catalizatorilor au fost complexe și au trebuit să rezolve o multitudine de probleme cu un grad înalt de dificultate, pentru ca, în final, să se poată ajunge la obținerea de catalizatori care să satisfacă cerințele severe de calitate și să conducă la performanțe superioare ale proceselor tehnologice.

Rezolvarea acestor probleme complexe a implicat cercetări interdisciplinare, atît tehnologice — cu caracter aplicativ —, cît și fundamentale, urmate de cercetări de dezvoltare și de evaluare a rezultatelor obținute la scară industrială la fabricația de catalizatori și la utilizarea lor în procesele catalitice.

Principalele lucrări efectuate de I.C.I.T.P.R. au cuprins:

— Cercetări de sinteză a suporților catalitici și a catalizatorilor. Ca suporți catalitici au fost studiate aluminele active cu diferite caracteristici, aluminosilicații, silicea, suporții de tip carbură de siliciu sau alfaalumină cu porozitate mare, cărbunii activi, diatomita etc. În grupa catalizatorilor studiați, se includ și aceia care conțin metale nobile (platină, paladiu) și metale sau oxizi metalici (molibden, cobalt, nichel, vanadiu, crom, wolfram, cupru) folosiți la hidrogenarea fracțiunilor petroliere, în scopul obținerii de carburanți sau combustibili de calitate superioară, sau la conversia fracțiunilor petroliere rezultate în distilarea atmosferică și în vid (reformare, cracare, hidrocracare), prin care se obțin, pe lîngă carburanți, și materii prime petrochimice, prelucrate, în continuare, prin alte procese catalitice (dehidrogenare, alchilare, dezalchilare, izomerizare, hidrogenare, oxidare, clorurare, hidratare etc.).

— Studii cu caracter analitic pentru elaborarea unor metode specifice de determinare a compoziției chimice, inclusiv a microimpurităților și a promotorilor.

— Studii fizice referitoare la corpul solid, cuprinzînd compoziția de faze, structura cristalină, structura componenților activi din catalizatori, caracteristicile suprafețelor catalitice, distribuția mărimii particulelor, centrele de suprafață, compoziția suprafețelor etc., folosind microscopia electronică, analiza termogravimetrică și termodiferențială, conductivitatea electrică, spectroscopia electronică, difracția de electroni etc.

— Studii asupra parametrilor geometrici (suprafața specifică, structura geometrică, distribuția dimensiunilor porilor) prin adsorbție, termodesorbție, condensare capilară.

— Studii privind suprafața activă a catalizatorilor și distribuția elementelor active.

— Teste de natură fizico-mecanică pentru obținerea caracteristicilor ce vizează forma, distribuția granulometrică și rezistența mecanică a particulelor.

— Studii de activitate catalitică, care au solicitat un volum foarte mare de lucrări, caracterizate printr-o diversitate deosebită, datorită specificului fiecărui catalizator și etapei atinse în elaborarea tehnologiei de preparare sau a procesului catalitic respectiv.

În aceste lucrări, au mai fost cuprinse studii de cinetică chimică, determinări de activitate prin reacții-model cu substanțe pure, studii privind stabilirea mecanismelor de reacție, experimentări, la nivel de instalații micropilot, pentru determinarea performanțelor catalizatorilor, în condiții de transfer de masă și căldură specifice proceselor respective și experimentări de durată, în scopul cunoașterii comportării în timp a catalizatorilor.

— Studii în laborator sau pilot privind ingineria diferitelor faze ale proceselor de fabricare a catalizatorilor, mai frecvent trebuind să fie tratate operațiile unitare specifice (precipitare, filtrare, cristalizare, uscare, calcinare) și formarea granulelor de catalizatori.

— Determinarea performanțelor catalizatorilor în condiții industriale de exploatare, rezultatele obținute fiind corelate, atît cu tehnologia de preparare, cît și cu condițiile de exploatare a reactoarelor.

— Studiul recuperării componenților valoroși din catalizatorii uzați.

Folosirea și corelarea judicioasă a metodelor de cercetare menționate a dus la obținerea nu numai a unor catalizatori la nivelul celor disponibili în diferite țări, ci și la noi sortimente de catalizatori cu performanțe superioare. Caracterul de originalitate și valoarea soluțiilor găsite rezultă și din cele peste 40 de brevete de invenție, acordate sau în curs de examinare, elaborate în timpul cercetărilor.

Sînt în curs de realizare diferiți catalizatori care prezintă caracter de noutate și oferă perspectiva elaborării unor procese eficiente de conversie a hidrocarburilor, pe baza unei concepții proprii.

Tabelul 2

PROCESELE CATALITICE DIN INDUSTRIA DE PRELUCRARE A ŢIŢEIULUI ŞI PETROCHIMICĂ PENTRU CARE AU FOST STUDIAŢI CATALIZATORII

Nr. crt.	Denumirea proceesului catalitic	Reacţia în care se foloseşte catalizatorul	Tipul catalizatorului	Produsele rezultate
0	1	2	3	4
1	Hidrogenarea fracţiunilor petroliere	hidrogenoliza compuşilor organici cu sulf, oxigen şi azot din fracţiunile petroliere distilate	Ni-Mo/alumină Co-Mo/alumină	carburanţi, combustibili şi lubrifianţi de calitate superioară
2	Conversia hidrocarburilor din fracţiunile petroliere	cracarea catalitică a fracţiunilor petroliere grele	catalizator microsferic de tip zeolitic	carburanţi şi materii prime petrochimice
		hidrotratarea uleiurilor minerale	Ni-Mo/silice-alumină	uleiuri de motoare cu performanţe superioare
		reformarea benzinelor	Pt/alumină Pt-Re/alumină	benzine cu cifră octanică ridicată, hidrocarburi aromatice şi alte materii prime petrochimice
		izomerizarea *n*-parafinelor	Pt-F/alumină	izopentan
		izomerizarea *m*-xilenului	Pt/alumină-silice	*p*- şi *o*-xilen
		hidrodezalchilarea hidrocarburilor alchilaromatice	Cr_2O_3/alumină	benzen
		alchilarea benzenului cu propilenă	H_3PO_4/diatomită	izopropilbenzen
3	Hidrogenarea unor fracţiuni sau produse petrochimice	hidrogenarea fracţiunilor etan—etilenă şi propan—propilenă de la piroliză	Pd/alumină	fracţiuni etan—etilenă şi propan—propilenă de puritatea necesară separării criogenice
		hidrogenarea la cald a benzinelor de piroliză; hidrogenarea la rece a benzinei de piroliză	Ni-Mo/alumină	benzină de piroliză, purificată şi materii prime pentru obţinerea de aromatice
		hidrogenări de solvenţi	Ni/diatomită	solvenţi de înaltă puritate pentru polimerizare
		hidrogenarea aromaticelor din *n*-parafine	Pt/alumină	*n*-parafine purificate, materii prime pentru proteine şi detergenţi
		hidrogenarea acetonei la alcool izopropilic	cromit de Cu şi Ba	solvenţi şi materii prime pentru sinteze organice
4	Hidrogenarea compuşilor organici oxigenaţi	hidrogenarea aldehidelor C_4-oxo	Ni/diatomită	alcool *n*-butilic şi alcool *i*-butilic prin oxosinteză
		hidrogenarea aldehidelor C_8-oxo	Ni-Cu/silice	2-etilhexanol
		hidrogenarea acizilor graşi sau esterilor acizilor graşi	cromit de Cu şi Ba	alcooli superiori
		hidrogenarea anhidridei maleice	cromit de Cu	gamabutirolactonă, butandiol
		hidrogenarea dinitroderivaţilor aromatici	cromit de Cu	antioxidanţi şi monomeri pentru răşini termostabile
5	Dehidrogenarea hidrocarburilor	dehidrogenarea *n*-butanului şi a izobutanului	Ca-K/alumină	*n*-butene şi izobutenă

0	1	2	3	4
		dehidrogenarea etilbenzenului și a izopropilbenzenului	catalizator feritic promotat	stiren și alfametilstiren
6	Dehidrogenarea alcoolilor	dehidrogenarea ciclohexanolului și a secundarbutanolului	oxid de zinc	ciclohexanonă; metiletilcetonă
7	Hidratarea olefinelor inferioare	hidratarea etenei și propenei	H_3PO_4/diatomită	etanol; izopropanol
8	Oxidarea selectivă a hidrocarburilor	oxidarea etenei	Ag/corindon	etilenoxid
		oxidarea benzenului	V-Mo/silicați	anhidridă maleică
		oxidarea ortoxilenului	oxizi de Ti și V	anhidridă ftalică
9	Sinteze de intermediari organici	hidroclorurarea acetilenei	clorură mercurică/cărbune activ	clorură de vinil
		vinilarea acetilenei cu acid acetic	acetat de zinc/cărbune activ	acetat de vinil
		oxiclorurarea etilenei	$CuCl_2$/alumină	dicloretan pentru clorură de vinil
		trimerizarea clorcianului	cărbune activ	clorură de cianuril
10	Procese diverse	oxidarea și reducerea gazelor de rafinărie cu hidrogen sulfurat	alumină activă	purificarea gazelor cu recuperarea sulfului
		purificarea produselor aromatice din instalațiile de reformare, izomerizare a xilenilor și dezalchilare a toluenului	argile active	îndepărtarea polimerilor din produsele rezultate în procesele de reformare a benzinelor și izomerizare a metaxilenului
		reversia produșilor peroxidici	alumină activă	obținerea apei oxigenate
11	Adsorbția *n*-alcanilor și a alchilaromaticelor	separarea *n*-parafinelor pe site moleculare, 5 Å		*n*-parafine C_{10}—C_{14} pentru liniar-alchilbenzen
		separarea *p*-xilenului pe site moleculare		
12	Uscarea gazelor și a unor fracțiuni lichide	uscarea fluidelor pe alumină activă; uscarea fluidelor pe site moleculare		

Cercetările efectuate în domeniul catalizatorilor vor da posibilitatea creșterii producției de catalizatori, în etapa următoare. Astfel, producția totală de catalizatori, suporți catalitici și adsorbenți va crește, în 1984, cu 22%, iar la nivelul anului 1990 va fi de 2,7 ori mai mare, decît în 1983. Prin construirea noilor instalații de catalizatori în ramura prelucrării țițeiului și a petrochimiei, se va obține, după 1990, o producție de catalizatori de 3,3 ori mai mare decît cea realizată în 1983, fapt care va da posibilitatea de acoperire, practic integrală, a consumului de catalizatori cu producția proprie.

Activitatea în domeniul catalizatorilor, are o eficiență economică ridicată, caracterizată printr-un aport valutar apreciabil și o valoare mare a produselor petroliere și petrochimice obținute cu catalizatorii produși în țară.

Se poate face aprecierea că datele privind eficiența economică și perspectiva obținerii, prin cercetare proprie, a unor catalizatori pentru noi procese de transformare chimică a hidrocarburilor justifică pe deplin atît eforturile de dotare cu aparatură specifică, cît și cele de desfășurare a unei activități de cercetare intensă și menținerea preocupărilor pentru realizarea unor progrese continue în domeniul producerii și al utilizării catalizatorilor.

SILVIA BITTMAN
MIRCEA CORCIOVEI
VICTORIA FIEROIU

Dezvoltarea cercetărilor și producției în domeniul elastomerilor sintetici

C.Z.: 678.027: 001.891

Se prezintă dezvoltarea industriei cauciucurilor sintetice în România, punîndu-se în evidență aspectele cantitative și calitative ale acesteia. Creșterea substanțială a producției și includerea principalelor tipuri de elastomeri în gama sortimentală asimilată au dus la situarea României printre țările dezvoltate din punctul de vedere al producției de cauciuc sintetic pe locuitor, la scăderea treptată a importurilor și la disponibilități din ce în ce mai mari pentru export. Lucrarea trece în revistă principalele realizări fundamentale și aplicative ale cercetărilor efectuate pentru sinteza și caracterizarea elastomerilor, arătîndu-se, totodată, principalele direcții și obiective ale activității viitoare.

The development of synthetic rubbers in Romania is presented and its quantitative and qualitative aspects are evidentiated. The considerable increase of production and the manufacturing of new elastomer types situate Romania among the developed countries from the point of view of synthetic rubber production per capita, and lead to the gradual decrease of imports and to greater availabilities for export. The paper reviews the main fundamental and applicative researches in the field of synthesis and characterization of elastomers and the main directions and objectives of the future activity.

В работе делается обзор развития промышленности синтетических каучуков в Румынии. Выявляются качественные и количественные аспекты этого развития. Существенный рост производства и включение главных типов эластомеров в освоенный марочный ассортимент привели к тому, что Румыния числится среди развитых стран с точки зрения производства синтетического каучука на душу населения, импорт сокращался постепенно, а экспорт всемерно возрастал. В работе делается обзор главных фундаментальных и прикладных достижений румынских научных сотрудников в области синтеза и характеристики эластомеров, указываются одновременно наиболее важные задачи будущей деятельности.

Elastomerii au pătruns în toate domeniile de activitate economică și socială, dovedindu-se indispensabili, condiționîndu-le dezvoltarea și jucînd astfel rolul de element al progresului tehnic general al societății.

Primele aplicații practice ale materialelor cu proprietăți înalt-elastice s-au bazat pe cauciucul natural, a cărui producție mondială nu depășea 25 000 t/an la începutul secolului al XX-lea. Utilizările acestui produs s-au amplificat treptat, determinînd o producție de 1 110 000 t în anul 1940, an în care s-au produs și 43 000 t cauciuc sintetic. Această creștere a fost și mai spectaculoasă în perioada celui de-al doilea război mondial, cînd s-a manifestat un interes special pentru industria cauciucurilor sintetice. Perioada postbelică s-a caracterizat prin creșterea în continuare a producției și consumului de cauciuc natural și sintetic, ca efect al revoluției științifice și tehnice.

Institutul Internațional al Producătorilor de Cauciuc Sintetic cu sediul la Houston — Texas a publicat, în 1983, situația ultimilor ani și prognoza pînă în 1992 în ceea ce privește consumul de cauciuc (tabelul 1). Din tabel se observă nivelul ridicat al consumului la care s-a ajuns ca urmare a cerințelor dezvoltării societății moderne, precum și creșterea în continuare a consumului chiar și în condițiile crizei energetice și, în special, a crizei de hidrocarburi. În consumul total, ponderea cea mai mare o au în prezent cauciucurile sintetice, situație care va deveni și mai accentuată în viitor, prevăzîndu-se o creștere globală în ritm mediu anual de 2,8%, la care cauciucurile sintetice vor contribui cu un ritm mediu anual de 3,1%, iar cauciucul natural cu 2,3%.

SILVIA BITTMAN, MIRCEA CORCIOVEI și VICTORIA FIEROIU, cercetători principali, ICECHIM — București, Secția Elastomeri.

Tabelul 1

SITUAȚIA CONSUMULUI MONDIAL DE CAUCIUC ÎN ANII 1982—1983 ȘI PROGNOZA PÎNĂ ÎN ANUL 1992 (mii t)

	Anii				
	1982	1983	1987	1990	1992
Consumul mondial de cauciuc	10 801	11 125	12 437	13 529	14 319
din care sintetic, %	66,6	66,7	67,5	68,1	68,7
Consumul de cauciuc al țărilor nesocialiste,	7 558	7 811	8 791	9 507	9 943
din care sintetic, %	61,8	62,0	62,7	63,0	63,2
Consumul de cauciuc al țărilor socialiste europene,	2 820	2 865	3 100	3 390	3 680
din care sintetic, %	85,1	85,5	87,1	88,5	89,7
Consumul de cauciuc al țărilor socialiste, asiatice,	423	449	546	632	696
din care sintetic, %	28,6	29,4	33,2	35,9	37,5

Tabelul 2

STRUCTURA CONSUMULUI DE CAUCIUC AL ȚĂRILOR NESOCIALISTE (mii t)

	Anii				
	1982	1983	1987	1990	1992
Cauciuc natural	2 887	2 969	3 279	3 514	3 662
Cauciuc sintetic total	4 671	4 842	5 512	5 993	6 281
din care:					
— SBR solid	2 290	2 362	2 687	2 928	3 062
— SBR latex	276	287	316	336	349
— Polibutadienic	793	830	956	1 038	1 094
— Poliizoprenic	142	143	167	180	187
— Etilenpropilenic	314	332	388	435	462
— Policloroprenic	240	247	273	286	297
— Nitrilic	165	172	194	209	219
— Alte tipuri	451	469	531	581	611

În țările socialiste europene se remarcă tendința de înlocuire într-un grad înalt a cauciucului natural, cu cauciuc sintetic, tendință care se va accentua în anii următori, astfel încît creșterea consumului total de cauciuc se va realiza în condițiile scăderii consumului de cauciuc natural.

Țările cu grad de industrializare avansat se disting prin niveluri ridicate ale producției de cauciuc sintetic. Exprimat în kg/locuitor, acest nivel era, în anul 1977, de 11,9, în S.U.A., de 9,02, în Franța, de 8,94 în R.D.G. de 6,96, în R.F.G.

Datele referitoare la structura consumului țărilor nesocialiste, publicate de Institutul Internațional al Producătorilor de Cauciuc (tabelul 2), arată că, în cadrul cauciucurilor sintetice, ponderea principală este și va fi în continuare deținută de tipurile butadienstirenice. În țările nesocialiste, cauciucul poliizoprenic are o pondere relativ redusă, ca urmare a menținerii unor consumuri importante de cauciuc natural. Cu totul alta este situația în țările socialiste europene: numai capacitățile de poliizopren instalate în România ating deja 90 mii t/an. Ca urmare a înlocuirii tot mai avansate a cauciucului natural, este de prevăzut că țările socialiste europene își vor dezvolta și în continuare capacitățile de producție pentru poliizopren.

România antebelică nu a avut industrie de sinteză a elastomerilor, iar prelucrarea cauciucului era reprezentată prin mici ateliere, slab dotate tehnic. În prezent, România deține o puternică industrie de sinteză a cauciucurilor și de prelucrare a acestora, pentru producția de anvelope, articole tehnice și bunuri de consum, realizare exclusivă a celor 40 ani de la revoluția de eliberare socială și națională, antifascistă și antiimperialistă, perioadă în care se disting în mod deosebit prin rodnicia rezultatelor anii de după Congresul al IX-lea al Partidului Comunist Român. Crearea și dezvoltarea acestei subramuri industriale s-a produs în cadrul politicii de industrializare socialistă a țării, avîndu-se în vedere satisfacerea cerințelor de dezvoltare a chimiei și a celorlalte ramuri, ca: transporturile, construcțiile de mașini (inclusiv autovehicule, nave și avioane), agricultura, industria extractivă, industria bunurilor de consum, industria mijloacelor de apărare și altele. Totodată, s-a avut în vedere valorificarea superioară a resurselor naturale ale țării, concomitent cu utilizarea eficientă a forței de muncă.

Prima instalație românească de cauciuc sintetic, destinată polimerilor butadienă-α-metilstiren, a început să producă în anul 1963, cu o capacitate inițială de 50 000 t/an. De atunci, capacitățile au sporit atît prin dezvoltarea instalației menționate,

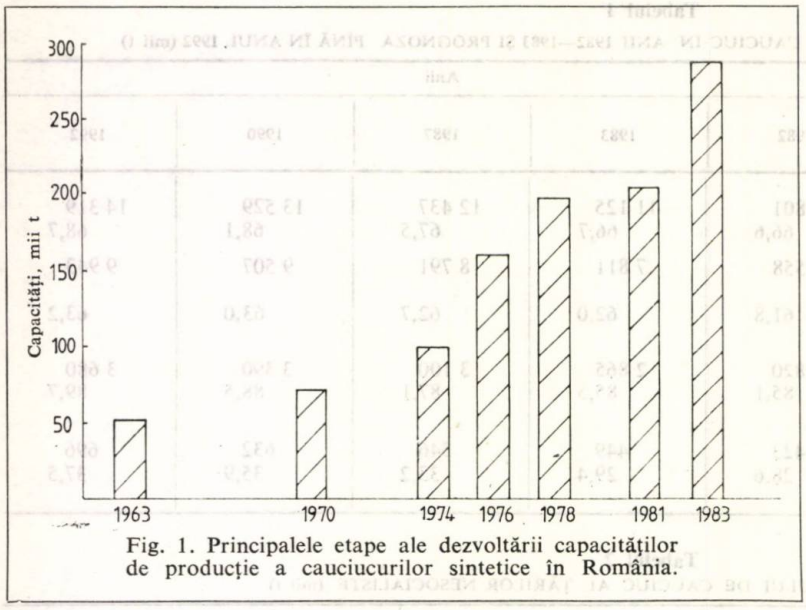


Fig. 1. Principalele etape ale dezvoltării capacităților de producție a cauciucurilor sintetice în România.

cît și prin construcția de noi capacități. În figura 1 sînt reprezentate principalele etape parcurse de dezvoltarea acestei industrii în România.

Instalațiile românești de sinteză a cauciucurilor însumau în 1981 o capacitate de 200 000 t/an, la sfîrșitul anului 1983, aproximativ 285 000 t/an, iar pînă la sfîrșitul anului 1985 se estimează atingerea nivelului de 290 000 t/an. Aceste cifre corespund unei producții de 9,7 kg/locuitor în 1981 și de peste 12,3 kg/locuitor în 1985, ceea ce situează România în rîndul țărilor dezvoltate din punctul de vedere al potențialului producției de cauciuc sintetic.

Concomitent cu dezvoltarea cantitativă a fabricației cauciucurilor sintetice românești, s-au produs o permanentă creștere calitativă și o amplă diversificare a tipurilor și sortimentelor. În tabelul 3 este prezentată această evoluție.

Ca rezultat al creării și extinderii cantitative și calitative a propriei industrii de sinteză a elastomerilor, România a putut să-și dezvolte capacitățile de anvelope, articole tehnice și bunuri de consum, restrîngîndu-și, totodată, importurile de cauciuc natural și cauciucuri sintetice și înscriindu-se în rîndul țărilor exportatoare de elastomeri și de produse prelucrate.

O caracteristică de prim ordin a pozițiilor cucerite de industria românească a cauciucurilor sintetice constă în aceea că s-a bazat — îndeosebi în ultimele două decenii — pe efortul propriu de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică. Rolul hotărîtor în această privință aparține tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, om de știință și activist politic de reputație internațională. Lucrînd ca cercetător în domeniul sintezei elastomerilor, activitate în care a parcurs toate treptele — cercetător științific, cercetător științific principal, șef de secție cercetare, director al Institutului de Cercetări Chimice și director general al Institutului Central de Chimie — a creat o școală caracterizată prin îmbinarea strînsă a interesului pentru dezvoltarea științei și aspectele de cercetare fundamentală în general, cu perseverența nestrămutată în direcția dezvoltării tehnologice a rezultatelor, în concordanță deplină cu necesitățile și posibilitățile economiei naționale. Sub conducerea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu — iar în cazul principalelor obiective cu participarea sa directă — au fost soluționate probleme de importanță majoră pentru industria națională de elastomeri sintetici și a crescut prestigiul României în ansamblul mondial al activității științifice în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari.

Cercetările în direcția sintezei cauciucului 1,4-*cis*- poliizoprenic prin polimerizarea stereospecifică a izoprenului și-au propus soluționarea problemei unui înlocuitor de calitate pentru cauciucul natural, pe bază de materii prime accesibile economiei românești. Prin rezolvarea originală, de înaltă ținută tehnică și științifică a acestei probleme, s-a ajuns nu numai la asigurarea tehnologiei pentru una dintre importantele dezvoltări industriale menționată anterior, dar și la formarea unor puternice colective de cercetare științifică specializate în polimerizări stereospecifice cu catalizatori complecși de tip Ziegler — Natta și în alte tipuri de polimerizări ionice, colective care au elaborat apoi tehnologiile cauciucurilor terpolimerice etenă—propenă—dienă și cauciucului 1,4-*cis*-polibutadienic, aplicate și ele la scară industrială.

Cercetarea științifică și ingineria tehnologică românească au realizat și cauciucurile a căror sinteză se bazează pe polimerizarea și copolimerizarea radicalică în emulsie a butadienei, începînd cu dezvoltarea capacității de copolimeri butadienă-α-metilstiren și cu diversificarea sortimentală a acestui tip de elastomeri și continuînd cu cauciucurile nitrilice, cauciucurile butadienstirenice și latexurile de cauciuc.

Realizările cercetărilor deja introduse în practica industrială vădesc preocuparea atît pentru elastomerii de uz general și de mare tonaj, cum sînt produsele de tip SBR-emulsie, poliizoprenul și polibutadiena, cît și pentru elastomerii destinați unor condiții de aplicare și exploatare deosebită, cum sînt terpolimerii etenă—propenă—dienă, necesari articolelor tehnice cu rezistență înaltă la îmbătrînire, latexul polibutadienic, destinat sintezei copolimerilor ABS, latexurile butadienstirenice și butadienacrilonitrilice, destinate numeroaselor aplicații, în special, în industria ușoară, cauciucurile nitrilice destinate articolelor tehnice rezistente la uleiuri și solvenți, elastomerii polisulfidici lichizi, destinați în principal chiturilor de etanșare elastică pentru construcții.

În continuarea preocupărilor pentru lărgirea gamei de produse, satisfacerea tot mai deplină a necesităților de cauciuc ale economiei naționale, valorificarea complexă a resurselor de materii prime și crearea de noi disponibilități pentru export, cercetarea are în vedere noi tehnologii, unele deja soluțio-

Tabelul 3

TIPURILE ŞI SORTIMENTELE DE CAUCIUCURI SINTETICE PRODUSE ÎN ROMÂNIA

Tipul de cauciuc sintetic	Sortimente actuale	Materii prime de bază	Anul începerii fabricaţiei
Copolimer butadienă—α-metil-stiren	CAROM 1500, 1502, 1507, 1508, 1712, 1714, 1778	butadienă, propenă, benzen	1963
1,4-*cis*-Poliizoprenic	CAROM 220D, 223D	izobutenă, formaldehidă, fracţiune C_5 de piroliză	1976 1978
Terpolimer etenă—propenă—dienă	ROMTER-A, B, C, D, E, F.	etenă, propenă	1977
Elastomeri polisulfidici lichizi	PSL-20-15, 20-40, 5-15, 5-40	etilenoxid, sulf, formaldehidă	1978
Polietilenă clorosulfonată	CAROM-CS 3030, 3545, 3560, 3570	polietilenă, clor, bioxid de sulf	1980
Latex polibutadienic	standard şi însămînţat	butadienă	1981
Latexuri butadienstirenice şi nitrilice	BAC, BSC, BS-2000 şi altele	butadienă, stiren, acrilonitril	1981
Copolimer butadienă—stiren	CAROM 1500, 1507, 1508, 60	butadienă, stiren	1982
Copolimer butadienă—acrilonitril	CAROM 38/45, 38/65, 38/85, 33/35, 33/45, 33/65, 28/45, 28/65, 28/95	butadienă, acrilonitril	1982
1,4-*cis*-Polibutadienic	RODIPOL, RODIPOL-E	fracţiune C_4 de piroliză	1983

nate, iar altele aflate în stadii avansate de elaborare, a căror aplicare industrială se preconizează pentru anii 1984—1985 şi 1986—1990. Se menţionează lucrările în direcţia creşterii rezistenţei în stare crudă a 1,4-*cis*-poliizoprenului prin modificare chimică, ansamblul de lucrări privind sinteza şi caracterizarea bloccopolimerilor butadienstirenici şi lucrările care urmăresc creşterea gradului de valorificare a fracţiunii C_5 de piroliză. Toate aceste preocupări au făcut în ultimii ani obiectul unor frecvente comunicări ale tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu şi colaboratorii la manifestări ştiinţifice interne şi internaţionale (Simpozionul IUPAC „Macro 83" — Bucureşti, Microsimpozionul internaţional „Progrese în polimerizarea ionică" — Praga, 1982, Simpozioanele ICECHIM 1983 şi 1984 şi altele), bucurîndu-se de aprecierea deosebită a specialiştilor. Aceste lucrări din ultimii ani, precum şi cele din perioadele anterioare au fost grupate în patru volume apărute în Ed. Academiei R.S.R.: „Cercetări în domeniul sintezei şi caracterizării compuşilor macromoleculari" (1974), „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului" (1979), „Noi cercetări în sinteza şi caracterizarea compuşilor macromoleculari" (1981) şi „Cercetări în chimia şi tehnologia polimerilor" (1984). Primele trei volume au fost deja traduse în mai multe limbi.

Urmărind perfecţionarea performanţelor 1,4-*cis*-poliizoprenului nevulcanizat cu scopul antingerii unui grad mai ridicat de înlocuire a cauciucului natural, mai cu seamă în recepturile specifice fabricaţiei anvelopelor radiale, cercetările întreprinse în ultima perioadă au stabilit că prin modificarea cu *p*-nitrozodifenilamină se realizează creşteri remarcabile ale rezistenţei acestuia în stare crudă. Produsul modificat a fost experimentat în recepturi specifice producţiei anvelopelor radiale, confirmîndu-se posibilitatea creşterii gradului de înlocuire a cauciucului natural.

Bloccopolimerii butadienstirenici se obţin prin polimerizare anionică iniţiată cu catalizatori alchillitici. Posibilităţile de modelare a structurii şi proprietăţilor acestor polimeri sînt foarte largi, întrucît se poate regla atît mărimea blocurilor, cît şi dispunerea lor (dibloc, tribloc linear, tribloc stelat). Bloccopolimerii butadienstirenici sînt elastomeri termoplastici, avînd proprietăţi de cauciuc vulcanizat pînă la o anumită temperatură, la care devin termoplastici, fenomenul acesta fiind reversibil. În consecinţă, aceşti polimeri sînt prelucrabili prin procedee specifice materialelor termoplastice şi nu necesită vulcanizare, ceea ce determină mari avantaje economice la prelucrare: productivitate mare, consumuri energetice reduse, lipsa deşeurilor de fabricaţie. În figura 2 sînt ilustrate aceste avantaje.

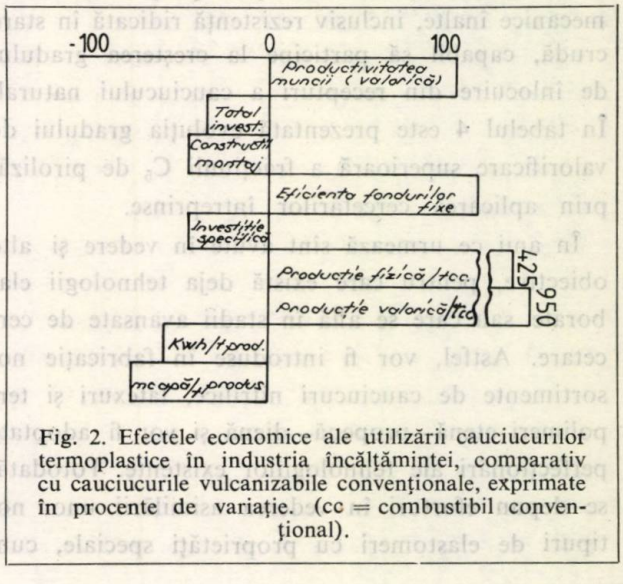


Fig. 2. Efectele economice ale utilizării cauciucurilor termoplastice în industria încălţămintei, comparativ cu cauciucurile vulcanizabile convenţionale, exprimate în procente de variaţie. (cc = combustibil convenţional).

Tabelul 4

VALORIFICAREA FRACȚIUNII C_5 DE PIROLIZĂ

Etapa de valorificare superioară	Tehnologia	Stadiul	Grad de valorificare, t produse de valorificare/t materie primă
I	izopren—poliizopren	aplicată	0,167
II	rășini C_5	în curs de aplicare	0‘239
III	ciclopentenă—cauciuc trans-polipentenamer	în cercetare	0,322

Principalul domeniu de aplicare a elastomerilor termoplastici butadien-stirenici o constituie tălpile pentru încălțăminte (circa 67%). Celelalte aplicații sînt în domeniile adezivilor, înnobilării bitumurilor, alierii plastomerilor și altele.

După cum s-a menționat, una dintre realizările de seamă, aplicată industrial, este tehnologia cauciucului *cis*-1,4-poliizoprenic din fracțiunea C_5 a benzinei de piroliză, care include și tehnologia separării și purificării izoprenului din această fracțiune. Întrucît conținutul de izopren în fracțiune este de circa 18%, se prelucrează circa 6 t materie primă pentru obținerea unei tone de cauciuc, rezultînd totodată circa 5 t subfracțiuni secundare. Cercetările întreprinse au stabilit două căi de creștere a gradului de valorificare a fracțiunii C_5: sinteza de rășini prin polimerizarea cationică a subfracțiunii piperilenice și sinteza cauciucului *trans*-polipentenamer prin deciclopolimerizarea ciclopentenei obținute din subfracțiunea diciclopentadienică. Rășinile C_5 sînt produse cu o rentabilitate remarcabilă și au valoroase aplicații în prelucrarea cauciucului și materialelor plastice, industria de lacuri și vopsele, adezivi, materiale de protecție, industria celulozei și hîrtiei, industria constructoare de mașini. *Trans*-polipentenamerul este un valoros elastomer de uz general, caracterizat prin proprietăți fizico-mecanice înalte, inclusiv rezistență ridicată în stare crudă, capabil să participe la creșterea gradului de înlocuire din recepturi a cauciucului natural. În tabelul 4 este prezentată evoluția gradului de valorificare superioară a fracțiunii C_5 de piroliză, prin aplicarea cercetărilor întreprinse.

În anii ce urmează sînt avute în vedere și alte obiective, pentru care există deja tehnologii elaborate sau care se află în stadii avansate de cercetare. Astfel, vor fi introduse în fabricație noi sortimente de cauciucuri nitrilice, latexuri și terpolimeri etenă—propenă—dienă și vor fi adoptate perfecționări ale tehnologiilor existente. Totodată, se depun eforturi în vederea asimilării unor noi tipuri de elastomeri cu proprietăți speciale, cum sînt cei poliuretanici, polisiloxanici și cei obținuți prin copolimerizarea binară și ternară cu deschidere de ciclu a epiclorhidrinei, etilenoxidului, propilenoxidului și alilglicidileterului.

Activitatea de cercetare în domeniul cauciucurilor sintetice ține seamă atît de cerințele actuale și în perspectivă apropiată ale economiei, cît și de necesitatea elaborării din timp a bazelor teoretice și experimentale destinate cercetărilor aplicative și dezvoltărilor tehnologice ale deceniului 1991—2000. În acest sens, preocupările se axează pe următoarele două direcții principale: crearea bazei științifice și tehnice necesare unei scăderi a consumului de hidrocarburi naturale în industria cauciucului sintetic (prin perfecționarea avansată a tehnologiilor, creșterea performanțelor și durabilității produselor, elaborarea de tehnologii principial noi, elaborarea de elastomeri noi pe bază de materii prime nepetroliere) și descoperirea de structuri elastomere noi, caracterizate prin proprietăți speciale, capabile să asigure progresul ramurilor de vîrf ale tehnicii. Acest gen de preocupări implică dezvoltarea cercetării fundamentale în domeniul structurii compușilor macromoleculari, mecanismelor de reacție și catalizei, probleme de mare actualitate și larg interes în dezvoltarea actuală a științei, la soluționarea cărora cercetarea din România contribuie atît prin studiile realizate în cadrul planului propriu, cît și prin participarea la activități de cooperare internațională în domeniu.

A 40-a aniversare a revoluției de eliberare socială și națională, antifascistă și antiimperialistă, prilej de bilanț pe o perioadă istorică de maximă însemnătate în viața poporului nostru, este întîmpinată de cercetătorii români din domeniul sintezei și caracterizării elastomerilor cu realizări remarcabile, ilustrate prin nivelul atins de industria de profil și prin aprecierea internațională a contribuției aduse la dezvoltarea științei, pregătiți să-și amplifice eforturile și eficiența în anii ce urmează, să corespundă nivelului înalt ce va fi prevăzut de apropiatul Congres al XIII-lea al Partidului Comunist Român.

TĂNASE VOLINTIRU

Stadiul și perspectivele dezvoltării cercetărilor în domeniul prelucrării elastomerilor

C.Z.: 678.027:001.891

Progresul în principalele ramuri ale economiei naționale se condiționează reciproc cu progresul în industria de prelucrare a elastomerilor. Se discută unele dintre principalele realizări din ultima perioadă și perspectivele de interes aplicativ pentru viitorul apropiat în domeniile: chimia și fizico-chimia prelucrării elastomerilor, reologia și termodinamica prelucrării elastomerilor, construcția anvelopelor, reducerea consumurilor materiale și reintroducerea în circuitul economic a produselor uzate și a subproduselor.

The progress made in the main branches of the national economy and the progress made in the industry of elastomers processing are interrelated. The paper discusses some of the main achievements of the last few years and their applicative prospects for the near future in the fields: chemistry and physico-chemistry of elastomers processing, rheology and thermodynamics of elastomers processing, tyres construction, raw materials savings and economic reuse of used products and of subproducts.

Прогресс наиболее важных отраслей народного хозяйства тесно взаимосвязан с прогрессом резиновой промышленности. Обсуждаются некоторые наиболее важные достижения последнего времени и перспективы прикладного характера в области: химии и физико-химии переработки эластомеров, реологии и термодинамики переработки эластомеров, конструкции шин, сокращения материальных расходов, утилизации изделий, бывших в употреблении и отходов производства.

Progresul într-o serie de ramuri de vîrf ale economiei naționale, cum sînt: industria constructoare de mașini și autovehicule, industria aeronautică, industria extractivă, industria chimică, agricultura, transporturile și altele, este în strînsă interdependență cu realizările de produse din cauciuc — anvelope și articole tehnice — cu performanțe superioare și fiabilitate mărită. Amploarea problemelor științifice și tehnice implicate în prelucrarea elastomerilor este determinată, în primul rînd, de diversitatea factorilor la care trebuie să răspundă produsele realizate din elastomeri: ele sînt destinate să lucreze sub acțiunea unor temperaturi ridicate și/sau scăzute, la presiuni ridicate sau în vacuum, în medii lichide sau gazoase agresive, sînt expuse la radiații luminoase, ultraviolete sau de înaltă energie, suportînd sarcini statice și/sau dinamice cu diferite frecvențe și amplitudini.

Paralel cu dezvoltarea industriei de prelucrare a elastomerilor și pentru a veni în întîmpinarea cerințelor acesteia, în țara noastră s-a dezvoltat și cercetarea în acest domeniu, în diferite forme organizate, care au condus în anul 1972 la crearea Institutului de Cercetări pentru Prelucrarea Cauciucului și Maselor Plastice, în cadrul Institutului Central de Chimie. Noul cadru organizatoric a creat premisele pentru un nou avînt al cercetării, destinat să dea an de an roade tot mai bogate.

Activitatea institutului are un pronunțat caracter de dezvoltare aplicativă, dar, tocmai pentru a facilita astfel de cercetări, urmărește și aprofundarea cunoștințelor științifice de bază, nemijlocit legate de știința polimerilor. Complexitatea produselor fabricate de industrie, baza largă de materii prime și de materiale necesare, utilajele de înaltă tehnicitate, fără de care nu se poate concepe industria actuală de prelucrare a cauciucului, impun, prin ele însele, ca, în activitatea sa, institutul să apeleze la o colaborare largă, multidisciplinară, cu alte institute avînd profil de sinteză chimică, de construcții de mașini și de autovehicule, catedre din învățămîntul superior, cu mari întreprinderi industriale.

În cele ce urmează se va face o foarte succintă trecere în revistă a direcțiilor majore în care sînt concentrate eforturile cercetătorilor din institut, în intenția de a contribui în tot mai mare măsură la creșterea potențialului și a competitivității industriei noastre de anvelope și articole tehnice de cauciuc.

TĂNASE VOLINTIRU, director, Institutul de Cercetări, Prelucrare Cauciuc și Mase Plastice — București.

1. Dezvoltarea cunoştinţelor asupra chimiei şi fizico-chimiei prelucrării elastomerilor şi reflectarea lor în cercetarea aplicativă

Realizarea compoziţiilor de elastomeri include o serie de procese fizice şi chimice care se succed sau se suprapun (parţial sau total) în timp şi al căror rezultat depinde de produsele de la care se pleacă, dar şi de condiţiile (în principal: temperatură, timp, presiune) în care se realizează procesele. Din aceste considerente, în literatura de specialitate se vorbeşte tot mai frecvent despre „sinteza vulcanizatelor", ca un proces complex cu influenţe profunde asupra structurii chimice şi a proprietăţilor fizice ale materialelor rezultate. Utilizarea metodelor modelării matematice în cercetarea proceselor de obţinere şi vulcanizare a compoziţiilor de elastomeri oferă instrumentul cel mai adecvat pentru stabilirea influenţei diferitelor componente ale recepturii şi a diferiţilor parametri tehnologici asupra performanţelor compoziţiei vulcanizate rezultate.

Pe aceste baze, au fost desfăşurate studiile pentru asimilarea noilor elastomeri sintetizaţi în ţară: *cis*-poliizoprenul, *cis*-polibutadiena şi copolimerii butadienacrilonitrilici. În felul acesta, baza de elastomeri asiguraţi din ţară s-a lărgit considerabil, acoperind în prezent peste 88% din tonaj. Asimilarea lor în industria prelucrătoare a impus desfăşurarea unei ample activităţi, mergînd de la testele de laborator, la experimentările semiindustriale şi pînă la realizarea şi verificarea comportării în utilizare a produselor finite, astfel că, în prezent, există o amplă experienţă în utilizarea acestor elastomeri în fabricarea anvelopelor de toate dimensiunile, respectiv, într-o gamă largă de articole tehnice de cauciuc.

Studierea fenomenelor mecanochimice care au loc la masticarea cauciucului, în absenţa şi în prezenţa agenţilor de masticare, a permis obţinerea unei noi clase de asemenea agenţi [1], care asigură performanţe comparabile cu cele mai noi produse din această categorie comercializate pe piaţa mondială.

Mecanochimia este implicată în aproape toate procesele de prelucrare a elastomerilor, precum şi în fenomenele ce apar la utilizarea produselor pe bază de elastomeri. Aplicarea adecvată a cunoştinţelor de mecanochimie trebuie să conducă la obţinerea unor compoziţii de elastomeri cu proprietăţi superioare şi chiar cu proprietăţi noi. În această ultimă direcţie avansează cercetările de obţinere a unor sisteme de polimeri, pe cale mecanochimică, cu comportare termoelastoplastică, ale căror proprietăţi tehnologice şi avantaje economice le recomandă ca materiale de largă perspectivă

Vulcanizarea — proces-cheie în realizarea produselor de cauciuc — s-a aflat cu precădere în atenţia cercetătorilor din institut. O primă direcţie, de stringentă actualitate, a constituit-o optimizarea procesului de vulcanizare a anvelopelor în prese Bag-o-Matic; pe baza înregistrării evoluţiei temperaturii pe tot parcursul ciclului de vulcanizare, în diferite zone ale anvelopei, se simulează în laborator condiţiile timp—temperatură pentru a se stabili modul cum variază proprietăţile compoziţiilor în timpul vulcanizării şi, pe această bază, să se stabilească recepturile şi parametrii de lucru, astfel încît, în fiecare zonă, compoziţiile să ajungă la vulcanizare optimă, realizîndu-se pe ansamblu o economie de energie termică, concomitent cu creşterea productivităţii.

Studiul chimismului vulcanizării cu sulf şi acceleratori, al structurii intime a reţelei tridimensionale ce rezultă în urma vulcanizării a oferit suportul ştiinţific necesar pentru o perfecţionare a procesului de regenerare a cauciucului, ce conduce la un produs cu calităţi superioare, concomitent cu o economie de energie în faza de devulcanizare [2].

În domeniul vulcanizării cu răşini, în colaborare cu Centrul de Cercetări, Craiova — Laboratorul Victoria, s-au realizat şi asimilat răşini de reticulare de concepţie proprie, cu performanţe comparabile cu cele mai bune produse din import. Concomitent, cunoaşterea aprofundată a chimismului acestui tip special de reticulare [3], destinat să dea vulcanizate cu rezistenţă superioară la căldură, abur, apă caldă şi supraîncălzită, a permis elaborarea unui nou sistem de activare, ce duce la viteze de vulcanizare crescute (deci, la creşterea corespunzătoare a productivităţii) şi, totodată, la vulcanizate cu performanţe fizico-mecanice superioare, faţă de sistemele clasice de vulcanizare cu răşini.

Vulcanizarea este în continuare susceptibilă de ameliorări sub aspectul productivităţii, al economicităţii energetice, al performanţelor vulcanizatelor obţinute şi, de aceea, continuă să preocupe colective largi din institut.

Durabilitatea unui produs din cauciuc de o anumită construcţie este determinată, în condiţii date de exploatare, de natura elastomerului (elastomerilor) şi de celelalte componente ale recepturii — în primul rînd, de grupa de protecţie chimică şi fizică. În acest scop, institutul a colaborat cu Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice — Bucureşti la realizarea principalilor antidegradanţi chimici şi cu Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Petrochimie şi Rafinării—Ploieşti, la realizarea şi asimilarea cerurilor antiozonante. Acesta este numai un început de drum, pentru că, în afară de realizarea unor noi antidegradanţi cu eficienţă sporită, s-au cercetat sau sînt în curs de investigare optimizarea protecţiei pentru diferite aplicaţii, utilizarea eficientă a antidegradanţilor, cunoscînd fenomenele de sinergism care pot avea loc, înlocuirea unor antidegradanţi cu probleme dificile de nocivitate cu alţii, cu toxicitate redusă. Pentru produsele de polimeri, degradarea este echivalentul coroziunii din domeniul metalelor, prin implicaţiile tehnice şi economice pe care le comportă; ameliorarea durabilităţii, pe toate căile, este o acţiune de mare eficienţă economică, dificilă, dar interesantă din punct de vedere ştiinţific, şi care ocupă un loc central în preocupările imediate şi de perspectivă ale cercetătorilor din institut.

În prelucrarea elastomerilor se utilizează o gamă sortimentală largă de negru de fum, precum şi o serie de şarje minerale. Se depun eforturi pentru realizarea în ţară a unei palete cît mai complete din sorturile moderne de negru de fum. În acelaşi timp, în condiţiile actuale ale crizei ener-

getice, atît materiile prime, cît şi tehnologiile de prelucrare trebuie să fie regîndite sub aspect energetic. Astfel, negrul de fum reclamă consumuri de 90—140 $MJ \cdot kg^{-1}$ (pentru diferite tipuri), silicea şi silicaţii precipitaţi necesită 30—70 $MJ \cdot kg^{-1}$, pe cînd carbonaţii şi caolinele naturale consumă, în operaţiile simple de măcinare numai 0,4—0,5 $MJ \cdot kg^{-1}$; în plus, se poate dispune de o flexibilitate mai mare sau mai mică, după cum se poate recurge exclusiv la ţiţei sau şi la alte resurse energetice [4]. Se acordă o atenţie sporită şarjelor mai puţin energointensive (tabelul 1), valorificînd

Tabelul 1

TIPURILE DE ŞARJE UTILIZATE ÎN PRELUCRAREA ELASTOMERILOR [4]

A. *Produse naturale şi subproduse, măcinate*
- carbonat de calciu
- silicaţi de calciu şi magneziu
- silice amorfă
- cărbune bituminos
- cocs de petrol

B. *Produse naturale, clasificate*
- caoline
- diatomite

C. *Produse obţinute prin precipitare*
- carbonat de calciu
- silice precipitată
- silicat de sodiu şi aluminiu
- silicat de aluminiu
- silicat de calciu
- alumină hidratată

D. *Produse obţinute la temperatură înaltă* (cu formarea particulelor din fază gazoasă)
- negru de fum
- silice pirogenă
- oxid de zinc
- oxid de magneziu
- alumină anhidră

E. *Produse cu suprafaţă modificată*
- carbonat de calciu, talc, caolin, silice cu suprafaţa acoperită sau modificată
- caolin calcinat
- caolin tratat pentru îmbunătăţirea vulcanizării
- caolin silanizat
- caolin cu răşină grefată
- carbonat de calciu cu polimer grefat

în mod superior baza de materii prime din ţară.

Recepturile actuale, pentru scopuri aplicative, utilizate în industria de prelucrare a elastomerilor, conţin frecvent 10—25 componente. Situaţia este explicabilă, cel puţin în parte, prin faptul că pentru fiecare scop s-a căutat să se realizeze anumiţi agenţi. În etapa actuală a cunoştinţelor asupra fenomenelor fizice şi chimice care au loc în prelucrarea elastomerilor, trebuie să ne orientăm atenţia către ingrediente cu funcţii multiple (de exemplu, substanţe cu rol de plastifianţi în faza de prelucrare şi care apoi participă la formarea reţelei tridimensionale a vulcanizatului); în felul acesta, se pot da multe alte exemple, atît pentru simplificarea recepturilor, cît şi pentru creşterea eficienţei utilizării ingredientelor.

2. Progresele în cunoaşterea reologiei şi termodinamicii prelucrării elastomerilor şi a compoziţiilor de elastomeri şi reflectarea lor în cercetarea aplicativă

Procesele de prelucrare a elastomerilor, în scopul realizării unor produse cu valoare de întrebuinţare, s-au practicat încă din secolul trecut, dar utilizarea reologiei pentru înţelegerea, descrierea şi calculul proceselor de prelucrare este de dată mult mai recentă. Situaţia aceasta (decalată apreciabil în timp faţă de cazul termoplastelor) se explică prin comportamentul reologic mai complex, precum şi prin numărul mare al componentelor recepturilor şi prin interacţiunile ce se produc între acestea şi matricea de elastomer, pe parcursul prelucrării.

Stadiul actual al cunoştinţelor reologice aplicate în prelucrarea elastomerilor creează premisele necesare pentru o mai completă şi mai corectă caracterizare a comportării elastomerilor şi compoziţiilor pe parcursul prelucrării, înţelegînd că diferitele tehnologii de prelucrare acoperă domenii largi ale gradientelor de forfecare (fig. 1). Privit în ansamblul său, un flux tehnologic actual apare insuficient de raţional sub aspectul fazelor în care se realizează mărunţirea materialului sau amestecarea lui, urmată de reunirea într-o masă continuă, precum şi sub aspect termic, întrucît faze de încălzire alternează cu faze de răcire, fără a se acorda atenţia cuvenită recuperării energiei (fig. 2). Fiecare dintre etapele de prelucrare şi

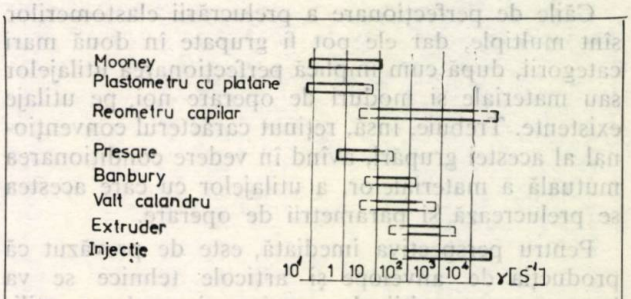


Fig. 1. Domeniile gradientului de forfecare corespunzătoare diferitelor tehnologii de prelucrare a elastomerilor [5].

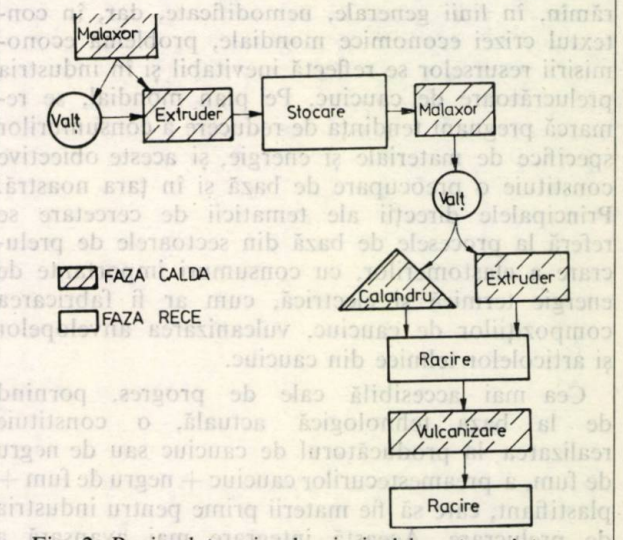


Fig. 2. Regimul termic al principalelor etape într-un flux de prelucrare a compoziţiilor de elastomeri [6].

Tabelul 2

NECESARUL DE ENERGIE ÎN OPERAȚIILE TIPICE DE PRELUCRARE A ELASTOMERILOR (PENTRU O COMPOZIȚIE CU MASA SPECIFICĂ 1000 kg·m^{-3}) [7]

Operații	Energie necesară, GJ·m^{-3}
Amestecare în malaxor Banbury	3—4
Prelucrare pe valț	15—35
Prcîncălzirea compoziției pe valț	2
Extrudere cu alimentare la cald	1—2
Extrudere cu alimentare la rece	2—3
Injecție	3—4
Vulcanizare	0,2—0,4

fluxul tehnologic în ansamblu sînt susceptibile de ameliorări de profunzime mai mare sau mai mică. În tehnologiile actuale, energia introdusă pe unitatea de volum de compoziție prelucrată, în diferite operații unitare (tabelul 2) [7], poate părea mică în comparație cu conținutul energetic al elastomerilor ca atare (aproximativ de la 100 la 500 MJ/kg [7]), dar, la volumele mari de compoziții prelucrate, este lesne de estimat că este vorba de consumuri de energie care merită cu prisosință atenția ce li se acordă.

Căile de perfecționare a prelucrării elastomerilor sînt multiple, dar ele pot fi grupate în două mari categorii, după cum implică perfecționarea utilajelor sau materiale și moduri de operare noi, pe utilaje existente. Trebuie, însă, reținut caracterul convențional al acestei grupări, avînd în vedere condiționarea mutuală a materialelor, a utilajelor cu care acestea se prelucrează și parametrii de operare.

Pentru perspectiva imediată, este de prevăzut că producția de anvelope și articole tehnice se va baza pe compoziții de cauciuc și cord cu utilizarea materiilor prime și a materialelor tradiționale. Așadar, resursele de materii prime și energie rămîn, în linii generale, nemodificate, dar, în contextul crizei economice mondiale, problema economisirii resurselor se reflectă inevitabil și în industria prelucrătoare de cauciuc. Pe plan mondial, se remarcă pregnant tendința de reducere a consumurilor specifice de materiale și energie, și aceste obiective constituie o preocupare de bază și în țara noastră. Principalele direcții ale tematicii de cercetare se referă la procesele de bază din sectoarele de prelucrare a elastomerilor, cu consumuri importante de energie termică și electrică, cum ar fi fabricarea compozițiilor de cauciuc, vulcanizarea anvelopelor și articolelor tehnice din cauciuc.

Cea mai accesibilă cale de progres, pornind de la baza tehnologică actuală, o constituie realizarea, la producătorul de cauciuc sau de negru de fum, a preamestecurilor cauciuc + negru de fum + plastifiant, care să fie materii prime pentru industria de prelucrare. Această integrare mai avansată a industriei de sinteză are efecte economice pozitive atît pentru producător, cît și pentru utilizator, iar concomitent se realizează importante economii de energie, de spații de depozitare și transport și se reduce poluarea locului de muncă și a perimetrelor periuzinale. În acest context, institutul a elaborat tehnologiile de fabricare a principalelor sorturi de preamestecuri cauciuc + negru de fum + plastifiant la producătorul de negru de fum, precum și de asimilare în industria de anvelope.

Paralel cu aceasta, se promovează investigațiile, în domeniul utilizării oligomerilor, avînd certitudinea posibilităților tehnice și a avantajelor economice pe care oligomerii, în particular oligomerii cu grupe funcționale, le oferă în prelucrarea elastomerilor.

Elastoplastele oferă avantaje neîndoielnice în ceea ce privește simplitatea tehnologiei de prelucrare. Dezvoltarea de noi elastoplaste, pe diferite căi de obținere (din sinteză directă, prin modificare chimică, prin reacții mecanochimice), dă speranța că în viitorul apropiat se va dispune de elastoplaste care să concureze, sub aspectul performanțelor, produsele clasice, iar la un volum de producție suficient de mare să fie competitive, sub aspect economic. Încă în etapa actuală, există preocupări [8] în ceea ce privește posibilitățile de introducere a elastoplastelor în domeniile tradiționale, rezervate exclusiv elastomerilor, și anume pentru tuburi și profile, repere auto cu rol de protecție sau funcțional

Tabelul 3

ENERGIA NECESARĂ PENTRU FAZELE DE PRELUCRARE ÎN OBȚINEREA UNEI ACELEIAȘI PIESE, PRIN INJECȚIE, DIN COMPOZIȚIE PE BAZĂ DE POLICLOROPREN SAU DIN COPOLIESTER ELASTOPLASTIC [7]

	Compoziție pe bază de policloropren	Copoliester elastoplastic*
Greutatea piesei, g	114	66
Energie încorporată în componentele amestecului, MJ	15,7	14,8
Energie necesară pentru prelucrare, MJ	0,3	0,1
Echivalentul energetic al deșeurilor, MJ	1,0	0,2
Total energie pentru 1 piesă, MJ	17,0	15,1

* Produsul Hytrel, Du Pont de Nemours & Co., S.U.A.

etc. În comparație cu alte produse ce îndeplinesc aceleași funcțiuni, dar sînt realizate pe bază de policloropren, produsele fabricate din elastoplaste prin procedeul injecției apar avantajoase sub aspectul economicității procesului de prelucrare (tabelul 3); prețul de cost al elastoplastelor cu performanțe corespunzătoare pentru astfel de aplicații este, însă, ridicat (termoelastoplastul poliesteric „Hytrel", fabricat de firma Du Pont, are prețul de aproximativ 3,5 ori mai mare decît al SBR și de 2,4 ori mai mare decît al CR), ceea ce limitează aria de aplicare la produse la care ponderea prețului materiei prime în prețul produsului este redusă.

De aproximativ un deceniu se observă creşterea constantă a interesului pentru tehnologia prelucrării elastomerilor sub formă de pulbere. Acest „transfer de tehnologie" din domeniul termoplastelor în industria prelucrării elastomerilor pare să fi fost frînat de criza economică profund resimţită pe plan mondial, dar acelaşi fenomen economic este de natură să promoveze în viitorul imediat tehnologia prelucrării elastomerilor sub formă pulverulentă, care se remarcă prin caracteristici tehnico-economice superioare, permiţînd, paralel cu creşterea calităţii produselor, un spor de productivitate bazat pe posibilităţile mult mai largi de mecanizare şi automatizare a proceselor de fabricaţie, pe înlocuirea unor faze energointensive cu faze economicoase din punct de vedere energetic. Evaluarea aspectelor economice ale fabricării compoziţiilor de bandă de rulare prin procedeul din pulbere, în malaxor continuu, arată că investiţia specifică este cu 20—25% mai mică şi cheltuielile directe şi indirecte de exploatare sînt cu 25—30% mai mici. Analiza surselor de informare [9] arată că, treptat, în diferite ţări, s-au creat premisele, atît sub aspectul elastomerilor oferiţi sub formă granulară (ceea ce, totuşi, nu este o condiţie indispensabilă), cît, mai ales, sub aspectul utilajelor adecvate, pentru a se trece decisiv la tehnologia prelucrării elastomerilor sub formă pulverulentă. Cercetările proprii au confirmat aceasta, în primul rînd avantajele sub aspectul economiei de energie.

Cauciucul natural şi majoritatea elastomerilor sintetici de interes industrial utilizaţi în prezent sînt compuşi macromoleculari, adică produse cu viscozitate mare, a căror prelucrare reclamă un consum important de energie (din care o bună parte este disipată în formă de căldură nedorită). Dezvoltarea istorică a industriei prelucrătoare de cauciuc este răspunzătoare în mare măsură de această situaţie, dar, logic, această industrie se va îndrepta, într-un timp mai scurt sau mai lung (aşa cum prevăd şi prognozele specialiştilor [10]), către prelucrarea elastomerilor în fază lichidă. Această tendinţă, care ar fi trebuit să devină evidentă, odată cu impunerea elastomerilor sintetici la scară industrială, întîrzie totuşi. Trecerea la tehnologia în fază lichidă este un pas atît de important, încît este de natură să revoluţioneze nu numai industria prelucrătoare (în care manopera ar scădea la aproximativ 1/10 din ponderea actuală, suprafaţa construită a întreprinderilor s-ar reduce la mai puţin de un sfert, prelucrarea ar ajunge să se confunde în mult mai multe privinţe cu industria chimică de sinteză, aşa cum este concepută în prezent), ci şi ramurile furnizoare de materii prime şi materiale, precum şi construcţia utilajelor specifice. Păstrînd întru totul spiritul realist, trebuie, însă, să ne preocupăm [11] de deplasarea tehnologiei pe această direcţie, colaborînd cu cei ce realizează sinteze de polimeri şi dezvoltînd un know-how propriu pentru realizarea de produse prin tehnologii în fază lichidă.

3. Perfecţionarea construcţiei anvelopelor

Realizarea anvelopelor reprezintă o modalitate de valorificare superioară a produselor petroliere, ţinînd cont că peste 80% din materiile prime necesare provin din prelucrarea ţiţeiului.

Tehnologia de fabricare a anvelopelor se bazează pe contribuţia diverselor ramuri ale ştiinţei şi ingineriei, incluzînd participarea a numeroase discipline ştiinţifice şi aplicative.

Într-adevăr, anvelopa, din punct de vedere geometric este un tor, din punct de vedere mecanic este o membrană flexibilă supusă unui efort de presiune interioară, din punct de vedere structural este un produs complex, destinat unor performanţe ridicate, iar din punct de vedere chimic constă din elastomeri şarjaţi şi reticulaţi în anumite condiţii speciale.

În consecinţă, cercetarea şi dezvoltarea în domeniul anvelopelor presupun cunoştinţe în domeniul geometriei anvelopelor, al relaţiilor dinamice, chimice şi tehnologice, pentru componentele materiale şi pentru structura compoziţiilor.

În ultimii 10—15 ani, principala caracteristică a progresului tehnic în domeniul anvelopelor a constat în elaborarea unor noi construcţii de anvelope, paralel cu introducerea de noi materii prime şi materiale. Perfecţionarea construcţiei anvelopelor oferă cele mai mari resurse de îmbunătăţire a indicatorilor economici ai producţiei şi de creştere a calităţii, cel mai elocvent exemplu fiind anvelopele în construcţie radială. Într-adevăr, este unanim recunoscut faptul că anvelopa radială reprezintă compromisul optim între performanţă, siguranţă în exploatare, economie de materii prime, economie de combustibil, confort, accentuate favorabil de utilizarea cordului metalic.

În acest context, a crescut ponderea anvelopelor în construcţie radială, care au cunoscut o continuă diversificare şi perfecţionare, în prezent realizîndu-se în această construcţie 83% din anvelopele de autoturism, 50% din anvelopele de autocamion şi 23% din anvelopele de tractor spate.

Construcţia radială a anvelopelor a deschis noi posibilităţi tehnice pentru perfecţionarea tehnologiei şi realizarea de noi tipuri de anvelope, cum ar fi, de exemplu, anvelopele în variante fără cameră. Asimilarea anvelopelor fără cameră pentru autoturism nu a necesitat schimbări importante în construcţia jantelor şi a anvelopelor, în timp ce pentru anvelopele de autocamioane şi autobuze sînt necesare schimbări esenţiale ale jantei şi construcţiei anvelopelor, fapt care necesită o strînsă colaborare între industria de automobile şi producătorii de anvelope.

Tendinţa pe plan mondial este de a creşte ponderea anvelopelor pentru camion fără cameră de aer, datorită avantajelor nete pe care le prezintă, cum ar fi: economie de materiale, creşterea siguranţei în rulaj, uşurinţa operaţiilor de montare şi demontare a anvelopei, evitarea opririi bruşte a automobilului, datorită perforării camerei şi pierderii presiunii în anvelopă. În acest context, s-au cercetat şi sînt în curs de asimilare anvelope radiale de camion fără cameră de aer, pe jantă de 22,5" şi 24,5", cu portanţă

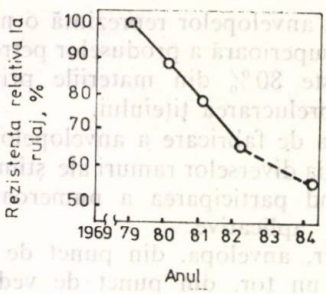


Fig. 3. Evoluția rezistenței la rulare a anvelopelor.

crescută. În domeniul anvelopelor de turism, problematica construcției și proiectării are în vedere modificarea raportului între înălțimea (H) și lățimea balonului (B). În prezent, anvelopele care se realizează au raportul H/B de 0,8 și, în concordanță cu tendința mondială, sînt în curs de asimilare anvelope cu raportul $H/B = 0,7$ (așa-numitele anvelope „seria 70") și se studiază și efectele reducerii în continuare a acestui raport asupra rezistenței la rulare și a consumului de carburant.

Astfel, la o anvelopă de autoturism în construcție radială — standard, economia de carburant este de 4%, față de anvelopa diagonală, iar la construcția perfecționată, cu rezistență mică la rulare, economia ajunge la 9% [12].

În orice caz, anvelopele cu raportul H/B micșorat prezintă avantaje certe, cum ar fi: rezistență la uzură superioară, aderență la sol îmbunătățită, în special pe șosele umede, și economie de materiale în fabricație.

Așa cum industria de automobile își dedică toate eforturile pentru îmbunătățirea randamentului energetic al vehiculului, cercetările în domeniul anvelopelor sînt îndreptate spre reducerea rezistenței la rulare a pneurilor, care conduce, în final, la reducerea consumurilor de carburanți. S-a estimat că o reducere cu 4% a rezistenței la rulare conduce la o reducere a consumului de carburant cu 1% [13].

Evoluția rezistenței la rulare, în ultimii 15 ani (fig. 3), arată o scădere considerabilă a acestuia, în vederea economiei de carburant [14].

Dintre componentele anvelopei, banda de rulare constituie zona cu rezistența la rulare cea mai mare, deoarece conține majoritatea compoziției de cauciuc din anvelopă și este supusă compresiilor ciclice și întinderilor repetate, reprezentînd aria cu pierderi de energie cea mai mare (circa 60%). Avîndu-se în vedere corelarea rezistenței la rulare cu testele de histereză, cum ar fi dezvoltarea de căldură și elasticitatea, eforturile cercetătorilor sînt îndreptate spre stabilirea compromisului optim între proprietățile de histereză și alte caracteristici de exploatare, de exemplu rezistența la uzură și aderența la drum, prin alegerea corespunzătoare a tipurilor de elastomer și de negru de fum.

Tabelul 4

REDUCEREA GREUTĂȚII ANVELOPELOR PRIN REPROIECTARE (TIPODIMENSIUNI REPREZENTATIVE)

Tipodimensiunea	Greutate, kg/anvelopă		
	inițială	reproiectată	produse străine
155 SR 13	7,7	7,45	7,35
11.00 R 20	65,4	63,9	64,2
11 R 22,5	61,3	59,0	59,5
23,1—26	174,6	167,6	176,2

Reproiectarea unor tipodimensiuni de anvelope în vederea reducerii greutății, a înălțimii profilului benzii de rulare reprezintă o cale de perfecționare constructivă demnă de luat în considerare, cu efecte pozitive importante privind consumurile de materiale și economia de carburant.

Pe baza unui program de modernizare au fost reproiectate tipodimensiunile de mare serie din toate grupele de anvelope (autocamion, tractor, turism) și, după cum se vede din tabelul 4, greutatea produselor românești este la nivelul greutății produselor străine sau, în unele cazuri, chiar mai redusă.

Principalele moduri de reducere a greutății anvelopelor au fost: folosirea unor contexturi de cord poliamidic cu rezistență mărită, în vederea reducerii numărului de pliuri efective, reproiectarea unor componente și optimizarea construcției, toate acestea fără a fi afectată calitatea.

4. Preocupări pentru reducerea consumurilor de materiale

În tematica planurilor de cercetare, o atenție deosebită s-a acordat reducerii consumului specific de cauciuc natural, pe seama cauciucului sintetic, în general, și a cauciucului poliizoprenic, în special.

Recepturile elaborate în acest scop au comportat o activitate susținută pentru stabilirea condițiilor optime de asociere a componentelor, astfel încît, utilizînd sisteme de vulcanizare cu efect sinergetic, în condițiile unor agenți de ranforsare, determinați pe baza optimizărilor, concomitent cu asigurarea agenților de protecție fizici și chimici, să nu se afecteze calitatea produsului finit, ci, dimpotrivă, să se obțină o îmbunătățire a acesteia.

Ca urmare a lucrărilor finalizate, consumurile specifice, exprimate în tonă de cauciuc natural pe tonă de produs (t/t), conform normelor republicane, s-au redus de peste 4 ori în ultimii 10 ani, în condițiile în care producția a crescut de peste 2 ori. De asemenea, s-a reușit, pe baza unor optimizări cuprinzînd toate grupele de componente, să se poată finaliza noi recepturi cu indicatori corespunzători, care să poată fi utilizate în condițiile unor modificări esențiale în construcția anvelopelor, impuse de creșterea sarcinilor și a vitezelor de rulare, îndeosebi pentru producția destinată exportului.

Reducerea în continuare, în anul 1985 și în anii următori, a consumurilor specifice de cauciuc natural are la bază finalizarea cercetărilor privind îmbunătățirea rezistenței în stare crudă a cauciucului poliizoprenic prin modificarea lui cu derivați ai *p*-nitrozodifenilaminei, aspect important în toate fazele procesului tehnologic, îndeosebi pentru anvelope în construcție radială.

Paralel cu preocupările pentru reducerea consumului specific de elastomeri, sînt în curs cercetări pentru optimizarea recepturilor, care vizează diminuarea consumurilor la alte materii prime deficitare, ca, de exemplu, acidul stearic, oxidul de zinc, silice coloidală, acceleratorii și agenții de vulcanizare.

5. Reintroducerea în circuitul economic a produselor uzate și subproduselor

Dezvoltarea industriei de fabricare a anvelopelor și a prelucratelor din elastomeri în R.S.R. a determinat, ca absolut necesară, creșterea preocupărilor de valorificare a produselor uzate sub diferite forme, avîndu-se în vedere consumul mare de produse derivate din țiței, care sînt înglobate în structura acestora și care pot fi reintroduse în circuitul economic.

Reșaparea anvelopelor este considerată cel mai economic procedeu de valorificare a anvelopelor uzate, materializat prin refolosirea elementului de rezistență al anvelopelor, „carcasa". Ca urmare a tendinței accentuate de modernizare a producției de anvelope, au fost elaborate tehnologiile de reșapare a anvelopelor de turism și camion, în construcție radială, cu cord metalic, care se aplică la unitățile de reșapare existente și la cele în curs de punere în funcțiune. În prezent, aceste tehnologii au la bază procedeele clasice de reșapare, cu aplicarea benzii de rulare profilate la rece.

Pe măsura realizării în țară a utilajelor necesare, se vor introduce procedee de reșapare modernizate, ca, de exemplu: aplicarea benzii de rulare din fîșie continuă „la cald", care vor aduce importante avantaje pe linia creșterii productivității muncii și a reducerii consumurilor de energie. Aceste procedee se experimentează cu succes, la nivel de microproducție, la reșaparea anvelopelor de mare gabarit, pentru tractoare și mașini grele.

Progrese importante au fost realizate în ultimii ani în domeniul reparării anvelopelor cu defecte de exploatare, prin elaborarea de noi tehnologii de reparare cu ajutorul plasturilor ranforsați și prin dezvoltarea de noi materiale de reparare a anvelopelor și camerelor, ca, de exemplu, cele cu vulcanizare la rece.

Aceste tehnologii se aplică cu succes atît în unități de reșapare, cît și în ateliere de reparat anvelope, organizate pe lîngă întreprinderile deținătoare de parcuri auto.

Procedeele de reșapare și reparare au fost extinse și în domeniul benzilor de transport, elaborîndu-se tehnologii adecvate diferitelor tipuri de benzi existente în exploatare.

Repararea și reșaparea reprezintă cele mai economice procedee de valorificare a anvelopelor uzate și de reintroducere în circuitul economic, dar, după unul sau mai multe cicluri de aplicare a acestor procedee, anvelopele uzate trebuie dirijate spre alte modalități tehnologice de introducere a lor în circuitul economic.

Există preocupări de găsire a unor soluții eficiente, corespunzător condițiilor concrete din țara noastră, pentru valorificarea anvelopelor nereșapabile, în special a celor cu inserție metalică, și, în acest scop, a fost extinsă colaborarea cu alte unități de cercetare.

Pentru valorificarea articolelor tehnice din cauciuc care conțin elastomeri speciali (butadienacrilonitrilic, cloroprenic) au fost încheiate cercetările privind obținerea tipurilor respective de cauciuc regenerat și posibilitățile de utilizare a acestuia în compoziții de cauciuc pentru repere cu rol funcțional.

Bibliografie

1. BĂDILESCU, I., IVAN, G., ROȘCA, D., MICU, E. Brevet R.S.R. nr. 71940, 1979.
2. VOLINTIRU, T., BJOLA, L., IVAN, G., DĂNILĂ, E. Comunicare la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 1981.
3. VOLINTIRU, T., BUGARU, E., IVAN, G. Mat. Plastice **15**, nr. 4, 1978, p. 233.
4. DANNENBERG, E. M. Elastomerics, **113**, nr. 12, 1981, p. 30.
5. TUDOSE, R. Z., VOLINTIRU, T., ASANDEI, N., LUNGU, M., MERICA, E., IVAN, G. „Reologia compușilor macromoleculari", III, Ed. Tehnică, București (în curs de apariție).
6. JOHNSON, P. S. Comunicare la Rubber Division of ACS Meeting, noiemb. 1978.
7. BYAM, J. D., SOUFFIE, R. D., ZIEGEL, K. D. Ind. Gomma, **25**, nr. 12, 1981, p. 32.
8. VOLINTIRU, T., MEHR, B., DIMA, A., ANTON, A. Mat. Plastice, **11**, nr. 2, 1974, p. 116.
9. ZAHARKIN, O. A., ZAHAROV, N. D., NEIENKIRHEN, Iu. N. Kauciuk i rezina nr. 2, 1981, p. 30.
10. KIEFER, D. M. Chem. Engng. News, 17, apr. 1972, p. 10.
11. VOLINTIRU, T. Mat. Plastice, **11**, nr. 1, 1974, p. 29.
12. ALEXANDER, K. Rubber World **183**, nr. 4, 1981, p. 31.
13. CAIN, J. R. Elastomerics, **113**, nr. 4, 1981, p. 17.
14. SHACKLETON, J. citat în Polysar News, **19**, nr. 3, 1984, p. 7.

brevete

PROCEDEU DE FABRICARE A DIVINILBENZENULUI

BREVET R.S.R. Nr. 81032

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a divinilbenzenului prin dehidrogenarea catalitică a dietilbenzenului.

Prin procedeul descris în invenție, un amestec format din dietilbenzen cu puritate de 98% în greutate și un conținut de izomer orto sub 5% în greutate, în amestec cu dietilbenzen, recirculat cu un conținut de etilvinilbenzen sub 20% în greutate, luat în proporție de 4:1 în greutate, este diluat cu vapori de apă la un raport în greutate de 5—10:1. Amestecul de reacție gazos este trecut apoi în zona de reacție, după care este prelucrat, în vederea separării produsului dorit, în modul cunoscut.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:
— reducerea consumului de materii prime și materiale;
— obținerea unui produs de reacție de calitate îmbunătățită.

Dosar nr. 102231 Int. Cl.[3]: CO7C5/333
Data înregistrării: 27.09.1980 Titular: Combinatul Chimic
Data publicării: 30.01.1983 „Victoria", municipiul Victoria, jud. Brașov

FELICIA A. STOENESCU

Cercetări în domeniul poliuretanilor în România

C.Z.: 678.664. 001.891

Se face o trecere în revistă a celor mai importante realizări românești privind intermediarii poliolici și polimerii uretanici pentru spume, elastomeri microcelulari, lacuri, adezivi, obținuți din polioli și diferiți izocianați. Se prezintă caracteristicile poliolilor poliesterici și polieterici, ale componentelor poliolice, ale spumelor flexibile, integrale, rigide, precum și ale elastomerului microcelular. Cercetările au condus la realizarea unor instalații industriale, a căror producție a înlocuit materiale din import.

A review of the most important Romanian achievements in the field of polyolic intermediates and urethanic polymers for foams, microcellular elastomers, lacquers, adhesives, obtained from polyols and different isocyanates is performed. The paper presents the characteristics of polyesteric and polyetheric polyols, of the polyolic components, of the flexible, integral and rigid foams, as well as of the microcellular elastomer. The researches carried out lead to the accomplishing of some industrial plants, whose production replaced imported products.

Делается обзор наиболее важных румынских достижений в области полиольных полупродуктов и уретановых полимеров для пен, эластомеров, лаков, адгезивов, получаемых из полиолов и различных изоцианатов. Описываются характеристики простых и сложных полиэфиров, полиольных компонентов, эластичных, интегральных и жестких пен а также эластомеров. Исследования привели к строительству промышленных установок, производство которых заменило импортные материалы.

Una dintre cele mai versatile clase de polimeri — poliuretanii — a cunoscut pe plan mondial, în ultimii 20 ani, o dezvoltare impetuoasă.

Multiplele posibilități de modificare a structurii polimerilor uretanici fac posibilă realizarea unei game foarte largi de produse cu proprietăți diferite, adecvate pentru aplicațiile cele mai diverse: spume flexibile, integrale și rigide, elastomeri, lacuri, adezivi, fibre.

Dinamica producției și consumului mondial de poliuretani se caracterizează printr-o rată de creștere ridicată [4]. Cu toată stagnarea economică provocată de criza petrolului, care s-a manifestat începînd din anii 1973—1974, poliuretanii nu au fost afectați în aceeași măsură ca alți polimeri. Această situație se explică prin faptul că multe dintre utilizările lor au drept scop reducerea consumului de energie, și anume: izolațiile termice, reperele pentru autovehicule mai mici, mai ușoare.

În țara noastră, dezvoltarea planificată a economiei din ultimele decenii, în special a industriei de autovehicule, a industriei mobilei, a frigului și a bunurilor de consum a impus asigurarea de produse poliuretanice foarte diverse.

Programul de cercetare avînd ca obiectiv realizarea poliuretanilor necesari economiei naționale, inițiat în urmă cu 15 ani, s-a desfășurat în mai multe direcții, vizînd în primul rînd elaborarea tehnologiilor pentru intermediarii care conduc la formarea poliuretanilor, în special componentele poliolice. A doua direcție principală de cercetare a vizat elaborarea tehnologiilor și a recepturilor pentru obținerea polimerilor uretanici cu proprietățile impuse de utilizare.

Întregul program de cercetare, realizat în cadrul Institutului de Cercetări Chimice, ICECHIM și al Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași, în colaborare cu unități de cercetare și de producție din alte ministere, s-a desfășurat subîndrumarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, care a coordonat direct activitatea în acest domeniu.

O parte din rezultatele cercetărilor românești au fost valorificate, prin proiectarea, construcția și punerea în funcțiune a unor instalații industriale

FELICIA A. STOENESCU, director, ICECHIM, București. Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice.

care produc intermediari pentru spume flexibile şi rigide (tabelele 1 şi 2), pentru piele sintetică, înlocuindu-se astfel multe produse de import.

Alte cercetări încheiate constituie documentaţiile pentru noi instalaţii în curs de proiectare şi construcţie, care vor fi puse în funcţiune în perioada următoare. Pînă la intrarea în producţie a noilor instalaţii, multe dintre produsele studiate se realizează ca microproducţie, în instalaţiile pilot existente.

Intermediari

După cum se ştie, poliuretanii se obţin prin reacţia dintre o componentă poliolică, cu structură polieterică sau poliesterică şi un poliizocianat.

Structurile foarte variate ale poliuretanilor, deci proprietăţile, performanţele lor, sînt determinate în mare măsură de componenta poliolică, şi anume de funcţionalitatea ei şi de structura poliesterică sau polieterică.

Baza de materii prime existentă în ţară a justificat studierea ambelor clase de componente poliolice.

Luînd în considerare utilizările specifice, cercetarea privind *poliolii cu structură poliesterică* s-a axat pe elaborarea tehnologiilor pentru o gamă largă de poliesteri ai acidului adipic cu diferiţi alcooli di- şi trifuncţionali. Poliesterii polioli obţinuţi diferă între ei prin structură chimică, funcţionalitate, masă moleculară, care se reflectă în proprietăţile fizice şi chimice de importanţă tehnologică, determinate uzual, cum sînt indicele hidroxil şi viscozitatea (tabelul 1).

Astfel, poliesterul tip PAD, cu $\overline{M} \simeq 2300$, este destinat spumelor flexibile, consacrate utilizării pentru căşerări în industria confecţiilor şi în construcţia de maşini [1, 2].

Pentru obţinerea spumelor rigide, s-au cercetat şi elaborat tehnologiile pentru trei poliesteri polioli, puternic ramificaţi, cu masă moleculară mai mică [3]. Plecînd de la aceşti intermediari, s-au stabilit recepturi optime pentru componente poliolice care prin reacţie cu poliizocianaţi să conducă la spume poliuretanice cu diferite caracteristici [2, 4].

Un domeniu specific pentru utilizarea poliolilor poliesterici este cel al elastomerilor poliuretanici microcelulari — materia primă pentru tălpile pentru încălţămintea modernă —, pentru care s-au cercetat şi realizat două tipuri de poliesteri, precum şi semiprepolimerii, care constituie componentele pentru fabricarea polimerilor finali.

Alte domenii rezervate practic exclusiv poliolilor cu structură poliesterică sînt lacurile şi adezivii. După cum reiese din tabelul 1, au fost cercetate mai multe tipuri de poliesteri pentru lacuri mono- şi bicomponente. În ceea ce priveşte adezivii, programul de cercetare are în vedere realizarea componentelor poliolice, a semiprepolimerilor, precum şi a elastomerilor poliuretanici adezivii propriu-zişi.

A doua clasă de intermediari pentru poliuretani — *poliolii cu structură polieterică* — predomină în domeniile de mare pondere ale spumelor flexibile şi rigide, datorită proprietăţilor pe care le conferă spumelor şi preţului mai scăzut.

Cercetările vizînd polieterii polioli au fost axate pe obţinerea unei game largi de produse (tabelul 2), plecînd de la cît mai multe materii prime, atît de natură petrochimică sau derivate de la gaz metan, cît şi de natură vegetală, deci regenerabile.

Polieterii polioli pentru spume flexibile, avînd funcţionalitatea 2—3 şi $\overline{M}$ cuprinsă între 2 000 şi 5 000, s-au obţinut prin poliadiţia popilenoxidului (PO), singur sau împreună cu etilenoxidul (EO), în cataliza bazică, la alcooli trifuncţionali iniţiatori de lanţ, ca propilenglicol, glicerină trimetilolpropan [5—7]. Sub aspectul structurii, polieterii polioli se clasifică în homopolimeri ai PO, bloc-copolimeri propilenoxid—etilenoxid, cu blocul de etilenoxid intern sau terminal şi copolimeri statistici.

Structura chimică a polieterilor polioli este de primă importanţă pentru reactivitatea lor în procesul de spumare cu izocianaţii şi pentru caracteristicile spumelor obţinute. Astfel, polieterii bloc-copolimeri cu segment terminal de EO conţin grupe hidroxil primar, datorită cărora sînt mult mai reactivi. În funcţie de conţinutul în grupe hidroxil primar sînt folosiţi pentru spumare, prin turnare în forme, la cald sau la rece [8].

Pentru obţinerea tipurilor noi de spume flexibile apărute pe piaţa mondială în ultimii ani, avînd portanţă superioară sau înaltă rezilienţă, şi a spumelor integrale, s-a studiat o nouă clasă de polioli, grefaţi cu monomeri vinilici. S-au elaborat tehnologiile pentru trei sortimente de polioli ce conţin între 10 şi 20% stiren şi acrilonitril, grefaţi pe lanţul polieteric (tabelul 2) [9].

Întrucît unele aplicaţii impun folosirea polieterilor polioli sub formă de componente, s-a studiat condiţionarea unor polieteri prin aditivare cu diferite substanţe auxiliare cu rol de catalizator, de stabilizator de structură celulară, agent de expandare sau de reticulare [10]. S-au obţinut, astfel, componente poliolice pentru turnare în forme la rece, şi pentru spume integrale (tabelul 3).

În cazul polieterilor polioli pentru spume rigide, cercetarea a avut ca obiectiv obţinerea produşilor adecvaţi pentru spume poliuretanice cu densităţi şi proprietăţi fizico-mecanice diferite. S-au stabilit tehnologii pentru sinteza unor polieteri polioli prin adiţia propilenoxidului, în cataliză bazică, la polialcooli, ca: pentaeritrita, sorbita, zaharoza, glucoza [11]. Poliolii au funcţionalitate mare, cuprinsă între 4 şi 7, şi $\overline{M}$ mică, conferind prin structura lor o puternică reticulare polimerului uretanic, deci rigiditate spumelor obţinute.

Prin adiţia propilenoxidului la alchilenamine s-au obţinut polioli aminici foarte reactivi, folosiţi pentru spume stropite şi ca agenţi de reticulare [12].

În multe aplicaţii, spumele poliuretanice rigide trebuie să posede o bună rezistenţă la foc. În acest scop, s-au sintetizat două tipuri de polioli conţinînd pînă la 10,5% fosfor legat în polimerul liniar

Tabelul 1

INTERMEDIARI POLIESTERICI PENTRU POLIURETANI

Nr. crt.	Produs	Caracteristici			Utilizări	Producător
		structură	conținut de hidroxil, mgKOH/g	viscozitate dinamică, mPa·s		
1	Poliester tip PAD	slab ramificat	50	1 200*	spume flexibile bloc pentru căşerări	C. P. „Solventul" — Timişoara
2	Poliester tip PAD-tropicalizat	slab ramificat	40	1 200*	idem, rezistente la microorganisme	C. P. „Solventul" — Timişoara
3	Poliester tip PADT	ramificat puternic	420	13 000**	spume rigide pentru izolaţii termice, prin procedee de turnare (autofurgoane frigorifice, panouri solare, panouri sandviş, lucrări de izolare navale şi în subteran ş.a.)	C. P. „Solventul" — Timişoara
4	Componentă poliesterică tip PADTC	ramificat puternic	420	13 000**		C. P. „Solventul" — Timişoara
5	Componentă poliesterică tip PADTCI	ramificat puternic	350	7 000**		C. P. „Solventul" — Timişoara
6	Componentă poliesterică tip PAFDGC	ramificat puternic	440	20 000**		microproducţie
7	Componentă poliesterică tip PADGC	ramificat puternic	450	10 000**		microproducţie
8	Poliester tip PABE	liniar	55	600*	elastomeri microcelulari pentru tălpi de încălţăminte	C. P. „Solventul" — Timişoara
9	Semiprepolimer tip SP-1	liniar grupe terminale NCO	19*****	550***		C. P. „Solventul" — Timişoara
10	Poliester tip PADE	liniar	57	200*		microproducţie
11	Semiprepolimer tip SP-2	liniar grupe terminale NCO	19*****	500***		microproducţie
12	Poliester tip Estilac G	ramificat moderat	230	30 000**	lac pentru finisat articole sportive	microproducţie
13	Poliester tip Estilac AD	liniar	40	20 000****	lacuri pentru lemn (mobilă, articole sportive) şi filtre auto.	microproducţie
14	Poliester tip Estilac B	ramificat moderat	155	25 000****		microproducţie
15	Poliester tip Estilac FT	ramificat	290	300 000***	lacuri dure pentru cisterne, maşini-unelte, parchet, mobilier.	microproducţie
16	Poliester tip PAH-2000	liniar	55	600*	lac monocomponent O1 pentru încălţăminte, adezivi, elastomeri	microproducţie
17	Poliester tip PAB-2000	liniar	55	600*		microproducţie

* La 75 °C; ** la 25°C; *** la 40°C; **** la 20°C; ***** conţinut de grupe NCO, %.

Tabelul 2

POLIETERI – POLIOLI PENTRU POLIURETANI

Nr. crt.	Polieter poliol tip:	Caracteristici		Utilizări	Producător
		indice hidroxil, mg KOH/g	viscozitate, 25°C, cP		
	Polieteri polioli pentru spume poliuretanice flexibile				
1	56—2	53—59	250—350	spume-bloc convenţional	microproducţie
2	56—3 B	53—59	400—600	spume turnate în forme la cald (tapiţerii auto)	C. C. Rm. Vîlcea
3	56—3 BT	53—59	400—600		microproducţie
4	56—3 SB	53—59	300—500		microproducţie
5	56—3	53—59	400—600	spume-bloc convenţional (tapiţerii mobilă)	C. Ch. Rm. Vîlcea
6	46—23 B	43—49	450—650		C. Ch. Rm. Vîlcea
7	46—3	43—49	590—660		C. Ch. Rm. Vîlcea
8	46—3 B	43—49	450—650		C. Ch. Rm. Vîlcea
9	46—3 PS	43—49	500—700	spume-bloc convenţional, moi sau supramoi (tapiţerii mobilă)	C. Ch. Rm. Vîlcea
10	36—3 B	33—39	700—1 000	spume turnate în forme la rece, semiflexibile şi integrale	C. Ch. Rm. Vîlcea
11	46—3 G	43—49	1 000—2 000	spume-bloc de portanţă înaltă	microproducţie
12	33—3 G	33—37	1 000—2 000	spume-bloc de înaltă rezilienţă, semiflexibile şi integrale	microproducţie
13	2 B —3 G	28—32	1 500—2 500	spume integrale	microproducţie
	Polieteri — polioli pentru spume poliuretanice rigide				
1	460—6 S	450—490	4 500—8 700	termoizolaţii, construcţii	microproducţie
2	350—8 Z	330—370	1 000—3 000	termoizolaţii prin stropire	microproducţie
3	400—5 Gz	400—430	3 000—5 000	izolaţii termice	microproducţie
4	400—5 GzA	400—450	2 500—5 000	termoizolaţii industria frigului, construcţii, duromer	microproducţie
5	400—8 Z	380—420	5 000—8 000	industria mobilei (duromer)	microproducţie
6	400—8 ZA	400—450	5 000—12 000		microproducţie
7	460—5 Gz	460—490	6 000—10 000	industria mobilei, materiale de flotaţie	microproducţie
8	700—4 A	720—780	43 000—46 000	agent de reticulare şi poliol de reactivitate înaltă pentru spume, prin stropire (rigide şi semiflexibile) lacuri, poliuretanice	microproducţie
9	500—5 A	490—530	4 000—6 000		microproducţie
10	300-F	300—360	2 000—3 500	ignifugant reactiv pentru spume rigide rezistente la foc	microproducţie
11	480—5 F	460—500	1 000—3 000		microproducţie

Tabelul 3

COMPONENTE POLIETER — POLIOLICE PENTRU SPUME POLIURETANICE

Simbol componentă	Caracteristici: indice hidroxil, mgKOH/g	Caracteristici: viscozitate, 20°C, cP	Procedeu de prelucrare	Utilizare	Producător
A. *Componentă poliolică pentru spume flexibile la rece*					
A_{13}	45—60	700—1 000	turnare în forme la rece	tapiţerii pentru industria mobilei şi auto	I. „Spumotim" — Timişoara C.P.L. Arad
B. *Componente poliolice pentru spume semiflexibile şi integrale*					
A_{14}	100—110	775—1 000	turnare în forme la rece	repere industria auto (planşă bord; panou mascare pedală)	I. Ch. Orăştie
A_{15}	200—250	600—1 000		repere industria auto (cotiere, flascuri)	I. Ch. Orăştie
C. *Componente poliolice pentru spume rigide*					
A_4	400—450	1 500±200	turnare	termoizolaţii spaţii frigorifice (frigidere, mobilier frigorific), conducte	microproducţie
A_{11}	400—450	1 500±100		termoizolaţii tipare pentru turnat betoane	microproducţie
A_5	400—450	2 300±200		repere didactice; ornamentaţii mobilă	microproducţie
A_7	400—450	3 500±300		structură de rezistenţă pentru flotori marini	microproducţie
A_{12}	400—450	2 000±200		cochilii pentru termoizolarea conductelor	microproducţie
A_1	400—450	2 200±200	stropire	termoizolaţii acoperişuri	microproducţie
A_3	400—450	2 300±200		termoizolaţii rezervoare metalice	microproducţie
A_2	400—450	4 500±200		hidroizolaţii acoperişuri	microproducţie
A_8	450—550	1 000—2 000	turnare reactivă prin injecţie	articole tehnice pentru industria electronică (carcase calculatoare, rame TV)	microproducţie

sub formă de fosfat [13]. Aceşti polioli acţionează ca ignifuganţi reactivi în procesul de spumare.

Toţi polieterii polioli pentru spume rigide au fost condiţionaţi sub formă de componente, pentru utilizările prezentate în tabelul 3 [14, 15]. Studiile privind condiţionarea s-au încheiat prin optimizarea unor recepturi, în care principalele materiale auxiliare — catalizatori, agenţi de reticulare şi de ignifugare — sînt asigurate din ţară.

Poliuretani

Un volum mare de lucrări din programul de cercetare a fost destinat obţinerii polimerilor uretanici, aceste lucrări avînd în vedere, ca, de altfel, întregul program de cercetare, atît cerinţele actuale şi de perspectivă ale economiei naţionale, cît şi tendinţele care se înregistrează pe plan mondial.

Astfel, plecînd de la poliolii poliesterici şi polieterici şi de la componentele obţinute, s-au studiat şi definitivat cele mai bune sisteme formate din componentele poliolice şi di- sau poliizocianaţi [16—20].

Pentru fiecare sistem şi aplicaţie s-a definitivat tehnologia optimă pentru obţinerea produsului finit poliuretanic [21]. Au fost astfel studiate cele mai importante tehnologii de obţinere a poliuretanilor: turnarea în forme, la cald şi la rece, turnarea liberă, pentru spume bloc, stropirea, tehnica RIM — turnarea reactivă prin injecţie.

Tabelul 4

CARACTERISTICILE SPUMELOR POLIURETANICE FLEXIBILE

Nr. crt.	Caracteristica	Metoda	Poliester–poliol bloc	Polieter–poliol		
				bloc	turnată în forme	
					cald	rece
1	Densitate, kg/m³	STAS 9209-73	30—35	25—35	25—40	40—60
2	Rezistență la compresiune 50%, kN/m²	STAS 8664-70	2—4	min. 2	min. 3	3—12
3	Rezistență la tracțiune, kN/m², minim	STAS 8665-70	150	100	100	100
4	Alungire la rupere, %, minim	STAS 8665-70	300	150	100	100
5	Rezistență la sfîșiere, N/m	Met. 1048 RNUR	—	—	min. 200	—
6	Deformare remanentă (22 h/70 °C), % maxim	Met. 1046 RNUR	12	5	20	20
7	Rezilientă, %	DIN 53577	—	—	—	min. 60
	Utilizare		dublări textile	tapițerii mobilă	tapițerii industria auto; mobilă	
	Producător		I. „Spumotim" — Timișoara	I. „Spumotim" — Timișoara	I. „Spumotim" — Timișoara	I. „Spumotim" — Timișoara, C.P.L. Arad

Spumele poliuretanice realizate au avut caracteristici comparabile cu cele ale produselor echivalente folosite pe plan mondial. Pentru exemplificare,

Tabelul 5

CARACTERISTICILE SPUMELOR POLIURETANICE SEMIFLEXIBILE DIN POLIOLI — POLIETERICI

Nr. crt.	Caracteristica	Metoda	Spumă poliuretanică semiflexibilă	
			convențională	integrală
1	Densitate, kg/m³	STAS 9209-73	110±10	300—450
2	Rezistență la compresiune, 40%, kN/m²	STAS 8664-70	30—40	80—100
3	Rezistență la tracțiune, kN/m²	STAS 8665-70	130—150	—
4	Alungire la rupere, %	STAS 8665-70	40—50	—
5	Duritate Shore A, °Sh	STAS 8643-70	—	60—80

în tabelele 4, 5 și 6 se prezintă caracteristicile unor spume reprezentative flexibile și, respectiv, semiflexibile și rigide, rezultate ale cercetărilor românești.

Cercetările efectuate în prima etapă la scară de laborator au fost extinse și aplicate pentru producții de poliuretani pînă la nivel industrial.

Pentru elastomerii poliuretanici microcelulari s-au elaborat sisteme constituite dintr-o componentă poliolică poliesterică și o componentă izocianat sub formă de semiprepolimer, din care, prin turnare, se obține elastomerul microcelular, ale cărui caracteristici sînt redate în tabelul 7.

În ceea ce privește lacurile poliuretanice, acestea au rezultat prin reacția dintre poliesterii sintetizați special pentru această destinație și componente izocianat și au fost formulate în funcție de domeniul de utilizare (tabelul 1). De subliniat faptul că peliculele poliuretanice posedă proprietăți mecanice foarte bune, aderență și rezistență chimică remarcabile.

Amplul program de cercetare privind obținerea și utilizarea poliuretanilor pentru diferite aplicații s-a desfășurat în cadrul unei colaborări fructuoase între cercetătorii din Institutul de Cercetări Chimice ICECHIM și cei din alte unități de cercetare, ca: INCERC, ICPMC și specialiști din industrie, printre care se numără cei de la Întreprinderea „Spumotim" — Timișoara, Întreprinderea de Frigidere — Găiești și Întreprinderea „Automecanica" — Mediaș.

Largul program de cercetare privind intermediarii și polimerii uretanici a impus studierea și punerea la punct a metodelor analitice și de caracterizare specifice, studierea cineticilor de formare a produselor, cercetări referitoare la relațiile dintre

Tabelul 6

CARACTERISTICILE SPUMELOR POLIURETANICE RIGIDE

Nr. crt.	Caracteristica	Metoda	Din componente poliester–poliolice		Din componente polieter–poliolice					
1	Densitate, kg/m³	STAS 9209-73	45	100	40—50	90—110	30—45	90—100	450—550	150—300
2	Rezistență la compresiune, 10% kN/m²	STAS 6765-75	230	950	250—300	660—700	150—200	420—450	—	—
3	Permeabilitate la vapori, g/m²·zi	STAS 9613-74	—	—	120—140	80—90	—	—	—	—
4	Conductivitate termică, $\frac{\text{kcal}}{\text{mh°C}}$	STAS 5912-71	—	—	0,017—0,020	—	0,018—0,020	0,025—0,029	—	—
5	Stabilitate dimensională, % 70°C	met.lab·	+1 ÷ +2	—0,3 ÷ +1	+1 ·|· +2	+0,5 ÷ +1	—	+0,5 ÷ +1	—	—
	$HR = 90\%$ —29°C	—	—	—	—	—	—1 ÷ —3	—	—	—
6	Rezistență la foc, clasa UL	UL-94	HBF	HBF	HBF	HBF	—	—	—	—
7	Rezistență la încovoiere, kN/m²	STAS 9775-75	1 350	410	—	—	—	—	40 000—50 000	600—1 000
8	Rezistență la tracțiune, kN/m²	DIN 53430	—	—	—	—	—	—	14 000—16 000	1 000—1 500
9	Rezistență la șoc, J/cm²	STAS 5801-70	—	—	—	—	—	—	0,9—1	0,07—0,1
10	Duritate Shore D, °Sh	STAS 8643-70	—	—	—	—	—	—	60—70	40—50
	Utilizare		blocuri, plăci pentru izolare, hidroagregate	panouri sandviș	termoizolații rezistente la foc	hidroizolații acoperișuri	izolații frigorifice	izolații tipare	articole tehnice	repere didactice; ornamentații mobilă

structură și proprietățile noilor compuși [24, 25]. Fără aceste studii și instrumente de lucru, care au permis cunoașterea proceselor chimice și fizice foarte complexe care au loc, nu ar fi fost posibile rezultatele obținute.

Tabloul realizărilor românești prezentat, care se referă la activitatea secției „Elastomeri" și a Centrului de Cercetări pentru Materiale Plastice din ICECHIM, trebuie completat cu lucrările valoroase efectuate la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" din Iași privind pielea sintetică și elastomerii poliuretanici, care s-au valorificat prin realizarea unor instalații industriale care produc poliesteri polioli, un diizocianat — dibenzildiizocianatul și prepolimeri din care se fabrică piele sintetică și alte produse [24—26].

Făcînd bilanțul realizărilor de pînă acum se poate afirma că cercetarea a parcurs etapa principală care a asigurat tehnologiile pentru intermediarii poliolici, pentru unii auxiliari și pentru obținerea poliuretanilor necesari principalelor utilizări.

În prezent se derulează a doua etapă în care, luînd în considerare potențialul de dezvoltare al poliuretanilor, cercetările sînt orientate spre perfecționarea tehnologiilor existente și obținerea de noi produse cu alte caracteristici, impuse de noile aplicații ale poliuretanilor.

Se răspunde astfel directivelor prioritare care privesc reducerea consumurilor materiale și energetice și reducerea importului, ce rezultă din „Programul-directivă de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică și de introducere a progresului

Tabelul 7

CARACTERISTICILE ELASTOMERULUI POLIURETANIC MICROCELULAR

Nr. crt.	Caracteristica	Metoda	Valori
1	Densitate, kg/m³	STAS 9209-73	600—700
2	Duritate, °ShA	STAS 5441/2-74	50—75
3	Rezistență la rupere kN/m², minim	STAS 3888-71	3 500
4	Alungire la rupere, %, minim	STAS-3888-71	300
5	Rezistență la abraziune, m³	STAS 6699-79	0,0002
6	Rezistență la flexiuni repetate la 20°C, kcicli	STAS 11030-77	>100
7	Rezistență la flexiuni repetate, la —20°C, kcicli	STAS 11030-77	>100
	Utilizare	tălpi încălțăminte	
	Producător	I. „Spumotim"—Timișoara	

tehnic în perioada 1981—1990 și direcțiile principale pînă în anul 2000" adoptat de Congresul al XII al P.C.R.

Bibliografie

1. CEAUȘESCU, E. „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", Ed. Academiei R.S.R., București, 1981, p. 302—307; 478—484.
2. * * * Brevet R.S.R. 58155, 1974
3. CEAUȘESCU, E. „Cercetări în chimia și tehnologia polimerilor", Ed. Academiei R.S.R., București, 1983, p. 137—173, p. 420—428.
4. BECKER, GW/. BRAUN,. D. „Kunststoff Handbuch, 7. Polyurethane", ed. G. Oertel, Carl Hanser Verlag, München Wien, 1983.
5. IO.NESCU, M., DUMITRIU, V., MIHALACHE, I., STOENESCU, F., Microsimpozion de chimie macromoleculară, Iași, 1976.
6. * * * Brevet R.S.R., 83974, 1981.
7. * * * Brevet R.S.R., 75733, 1979.
8. STOENESCU, F., IONESCU, M., DUMITRIU, V., MIHALACHE, I., Mat. Plastice, **18**, nr. 3, 1981, p. 155.
9. STOENESCU, F., IONESCU, M., DUMITRIU, V., MIHALACHE, I., GOȘA, K., TÎRNĂVEANU, A., MIHĂESCU, M., Al II-lea Congres de chimie, București, 1981.
10. * * * Brevet R.S.R. 83681, 1981
11. STOENESCU, F., IONESCU, M., DUMITRIU, V., MIHALACHE, I., Mat. Plastice. **16**, nr. 1, 1979, p. 4.
12. IONESCU, M., MIHALACHE, I., DUMITRIU, V., STOENESCU, F., Al 29-lea Simpozion internațional de macromolecule IUPAC, București, 1983.
13. IONESCU, M., DUMITRIU, V., MIHALACHE, I., STOENESCU, F., MIHAI, S. Al 9-lea Microsimpozion de policondensare, Budapesta, 1983.
14. * * * Brevet R.S.R., 83975, 1981
15. MIHAI, S., IONESCU, M., STOICA, S., MATEESCU, M., Mat. Plastice, **16**, nr. 1, 1979, p. 58.
16. CEAUȘESCU, E., FLORESCU, I., SDRULĂ, C., HINTZ, A. M., PÎRLOG, M., LUCACIU, N., DAN, L., BORBELY, E., PĂTRU, M., COȘERIU, C. Congresul Național de Chimie, București, 11—14 sept. 1978.
17. BORBELY, E., LÖCSEI, V., LUCACIU, N. Congresul Național de Chimie, București, 11—14 sept. 1978
18. * * * Brevet R.S.R. 82855, 1981
19. MATEESCU, M., MIHAI, S. Microsimpozion ICECHIM, București, 1981.
20. MIHAI, S., PAVEN, H., MATEESCU, M. Microsimpozion ICECHIM, București, 1982.
21. MIHAI, S., MATEESCU, M. Mat. Plastice, 15, nr. 1, 1978, p. 45.
22. CEAUȘESCU, E., FLORESCU, I., PÎRLOG, M., SDRULĂ, C., HINTZ, A. M., FIERĂSCU, L., LUCACIU, N., BORBELY, E. III Polyurethan Symposium, Leipzig — R.D.G., 1981.
23. BORBELY, E., LÖCSEI, V., LUCACIU, N. Al 29-lea Simpozion internațional de macromolecule, IUPAC, București, 1983.
24. * * * Brevet R.S.R. 51473, 1965.
25. * * * Brevet R.S.R., 64851, 1971.
26. BARBĂLATĂ, A., CARACULACU, A., IUREA, V., European Polymer J. **14**, 1978, p. 427.

recenzii

H. SANIELEVICI, F. URSEANU: **Sinteze de intermediari aromatici. Sinteze organice.** Ed. Tehnică, București, 1983, vol. 1, 414 pag., vol. II, 395 pag.

Cele două volume, dintr-o vastă lucrare programată în mai multe volume, cuprind rețete de laborator pentru sinteza unor intermediari aromatici utilizați în cele mai diverse sinteze din chimia organică preparativă, la obținerea de coloranți, medicamente, pesticide, agenți activi de suprafață și detergenți, substanțe odorante și cosmetice etc., selectate pe baza unei ample consultări a literaturii de specialitate, cît și a experienței proprii desfășurată la catedră și în laboratoarele de cercetări de specialiști cunoscuți în domeniul coloranților. Lucrarea cuprinde, în ansamblu, 23 de capitole, repartizate 12 în volumul 1 și 11 în volumul al 2-lea. Fiecare capitol se ocupă de un procedeu fundamental al chimiei organice de sinteză: cuprinde un subcapitol de generalități referitoare la procesul respectiv, după care, în continuare, sînt descrise rețetele de laborator pentru prepararea celor mai importanți derivați benzenici, naftalinici, antrachinonici și heterociclici întîlniți curent, atît în practica de laborator, cît și industrie. La fiecare rețetă se descrie modul de lucru amănunțit pentru sinteza substanței respective, cu indicarea cantităților de reactanți, parametri de lucru (temperaturi, timpi de reacție), randamente, mod de purificare și cele mai importante proprietăți ale derivaților respectivi. Aparatura este accesibilă oricărui laborator de sinteză organică.

În volumul 1, sînt descrise circa 400 de rețete, care se referă la procedeele fundamentale pentru obținerea acizilor sulfonici, arilsulfoclorurilor, arilsulfonamidelor, acizilor arilsulfonici, ariltioderivaților, arilhalogenoderivaților, arilnitroderivaților, arilnitrozoderivaților, intermediari aromatici obținuți prin înlocuirea grupei sulfonice cu alți substituenți.

În volumul al 2-lea, se descriu peste 300 de rețete de intermediari aromatici, obținuți prin înlocuirea clorului cu alți substituenți, prin transformări reciproce ale amino și hidroxiderivaților aromatici, prin arilarea aminelor aromatice, prin alchilarea amino și hidroxiderivaților aromatici, prin arilarea amino și hidroxiderivaților aromatici prin înlocuirea și modificarea grupei diazo din compușii aromatici, prin carboxilarea hidroxiderivaților aromatici (reacția Kolbe — Schmitt), obținuți prin oxidare, prin alchilarea și acilarea nucleului aromatic, intermediari heterociclici, obținuți prin reacții de condensare și ciclizare, obținuți prin diverse alte procese unitare, obținuți printr-o succesiune de procese unitare. La începutul fiecărui volum, se dă o listă de prescurtări, folosite la descrierea modului de lucru. Totodată, la sfîrșitul fiecărui volum, se indică bibliografia, iar un index alfabetic ușurează găsirea subiectului dorit.

Întreaga lucrare este scrisă unitar, clar, precis și concis. După cum se arată și în prefață, autorii au adoptat nomenclatura nouă recomandată de IUPAC.

Prin structura sa, lucrarea își propune să completeze un gol din literatura de specialitate din țara noastră, punînd la îndemîna specialiștilor care lucrează nemijlocit în producție sau laborator, un ghid prețios în sinteza unor intermediari aromatici.

Lucrarea se înscrie pe linia indicatorilor de orientare a industriei noastre chimice către sinteza fină și de mic tonaj.

C. A. COCIAȘU

ŞTEFAN CURCĂNEANU
MARIAN PĂTRAŞCU
PETRU GLÜCK

Realizări şi perspective ale cercetării în domeniul policlorurii de vinil-suspensie

C.Z.: 678.743.22: 001.891

Sînt prezentate, pe scurt, trăsăturile caracteristice ale calităţii şi tehnologiei de fabricaţie a policlorurii de vinil, cu referire directă la policlorura de vinil-suspensie. În continuare, se prezintă rezultatele obţinute în activitatea de cercetare în domeniul policlorurii de vinil-suspensie în cadrul Centrului de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea, direcţiile principale în care s-a acţionat fiind: mărirea productivităţii autoclavelor de polimerizare, îmbunătăţirea calităţii polimerului produs, diversificarea sortimentelor de policlorură de vinil-suspensie, asimilarea unor aditivi de polimerizare şi eliminarea poluării cu clorură de vinil. În încheiere, sînt menţionate preocupările de viitor ale colectivului de la Centrul de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea pentru perfecţionarea tehnologiei de fabricaţie a policlorurii de vinil-suspensie.

The characteristic features of the quality and manufacturing technology of vinyl polychloride are presented, with special reference to vinyl polychloride-slurry. The results obtained in the activity of research in the field of vinyl polychloride-slurry at the Research Center Rm. Vîlcea are mentioned, in the following main directions: increasing of productivity of polymerization autoclave, improvement of the quality of the polymer obtained, widening the range of vinyl polychloride — slurry types, manufacturing of some polymerization additives and elimination of pollution with vinyl polychloride. In the end, the future preoccupations of the research staff from the Research Center Rm. Vîlcea regarding the improving of the manufacturing technology of vinyl polychloride-slurry are mentioned.

В первой части работы излагаются коротко характерные черты качества и технологии производства поливинилхлорида, с сылкой непосредственно на суспензионный ПВХ. Далее, авторы представляют результаты, полученные в Исследовательском Центре Рымнику-Вылча в области суспензионного ПВХ. Главные направления работы были: увеличение производительности автоклавов полимеризации, улучшение качества продукции, расширение марочного ассортимента, внедрение новых добавок на стадии полимеризации и предотвращение загрязнения окружающей среды винилхлоридом. В заключении перечисляются задачи коллектива Исследовательского Центра Рымнику-Вылча на будущее по усовершенствованию технологии производства суспензионного ПВХ.

Policlorura de vinil (PVC), alături de alţi polimeri, şi-a cîştigat merite incontestabile, prin contribuţia sa majoră la progresul ştiinţei, al tehnicii şi al civilizaţiei. În ultimele patru decenii, mii şi apoi milioane de tone de metale, lemn, sticlă, cauciuc, piele au fost înlocuite, de cele mai multe ori în mod avantajos, cu prelucrate pe bază de PVC.

Principala calitate a PVC este versatilitatea excepţională, însuşirea, practic unică între polimeri, de a fi prelucrată într-o mare varietate de obiecte cu proprietăţi mecanice, optice şi electrice foarte diferite. Datorită acestui fapt şi avîndu-se în vedere preţul său scăzut, precum şi faptul că peste 50% gr. din masa sa moleculară nu provin din petrol, PVC s-a impus cu autoritate ca un polimer de mare tonaj. Capacitatea de producţie a PVC pe plan mondial este de aproximativ 10 mil. t, iar cea a ţării noastre reprezintă peste 2% din această valoare. Marea sa importanţă economică a impus, începînd din 1966, necesitatea elaborării şi în ţara noastră a unor cercetări multilaterale şi eficiente în domeniul fabricării şi al prelucrării acestui polimer.

Dintre toate tehnologiile din industria chimică, fabricarea PVC este probabil cea mai completă

ŞTEFAN CURCĂNEANU, director şi MARIAN PĂTRAŞCU, cercetător, Centrul de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea.
PETRU GLÜCK, cercetător, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

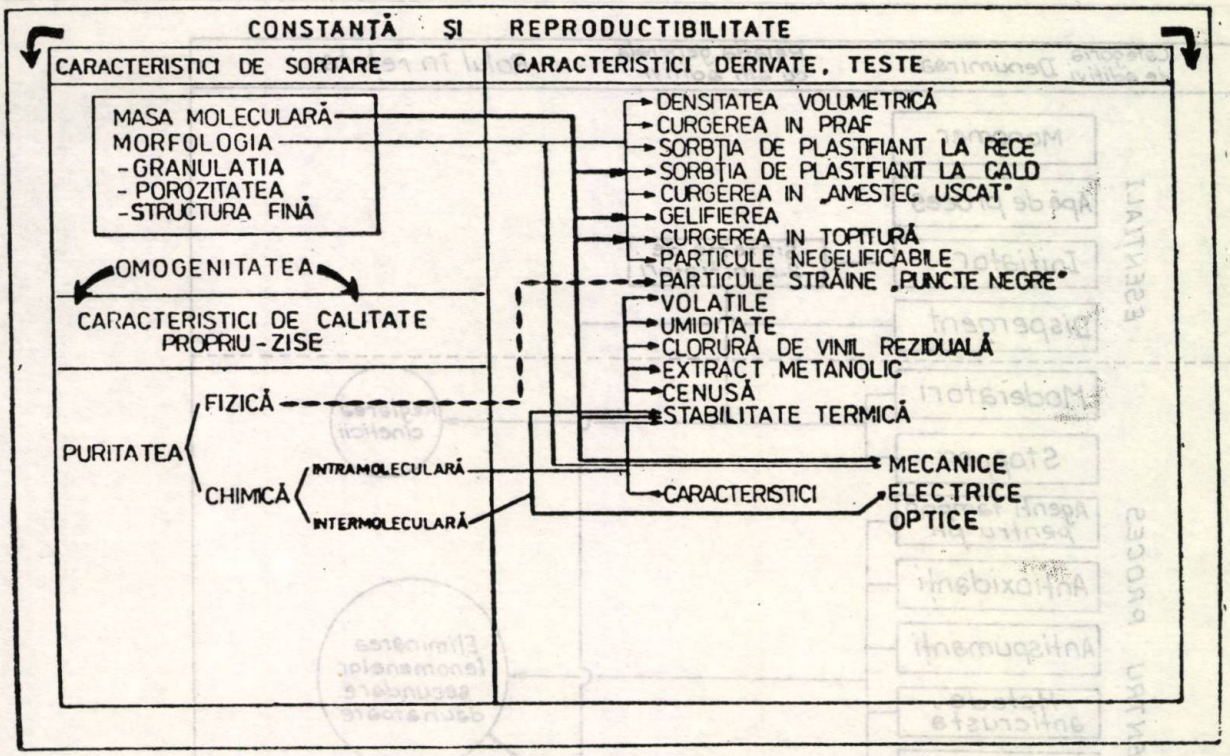


Fig. 1. Structura calității PVC-suspensie.

sub aspectul problematicii, întrucît realizarea simultană a cerințelor de productivitate, calitate, preț de cost și de protecție a mediului este condiționată de rezolvarea unui număr deosebit de mare de probleme tehnice [1].

„Calitatea PVC" este o noțiune complexă, care depinde aproape în exclusivitate de morfologia sa. În figura 1 se prezintă structura calității PVC-suspensie (PVC-S), care, atît în țara noastră, cît și în lume (peste 70%), deține ponderea principală pe ansamblul producției. În prezent, PVC se obține prin 5 procedee de polimerizare a clorurii de vinil (CV), și anume: în suspensie, în emulsie, în microsuspensie, în masă și în soluție (în țara noastră se utilizează primele două procedee).

Dependența calității de morfologie are ca urmare apariția unor dificultăți majore în acțiunea de control și îmbunătățire a calității PVC-S, în legătură cu următoarele aspecte:

— numărul mare de caracteristici necesare pentru definirea unui sortiment;

— numărul mare de sortimente, respectiv de combinații de caracteristici realizate efectiv;

— metodologia neunitară, diversă, cu grad redus de standardizare, utilizată de firmele producătoare pentru evaluarea unor caracteristici;

— polivalența unor sortimente, în sensul de a avea mai multe utilizări;

— echivalența unor sortimente diferite pentru una și aceeași utilizare;

— variații mari ale caracteristicilor de prelucrabilitate pentru modificări minore ale unor caracteristici, mai ales morfologice, ale prafului de PVC-S;

— dezvoltarea spectaculoasă a sortimentelor de PVC-S, realizarea în cadrul aceluiași sortiment a unor combinații optime de caracteristici pentru destinații speciale.

În prezent, PVC-S se obține utilizînd recepturi de polimerizare complexe, care includ numeroși aditivi (fig. 2). Calitatea polimerului obținut este influențată de foarte multe variabile, care trebuie controlate cu grijă. Cele mai importante dintre acestea sînt [2]: temperatura și controlul ei; inițiatorul (sau inițiatorii) — tipul și concentrația; raportul CV/apă; calitatea CV; calitatea apei; agenții de suspensie (dispergenții) — tipul, concentrația și numărul (combinația); agitarea — tipul de agitator și viteza de agitare — capacitatea de răcire; regulatorii de masă moleculară — tipul și concentrația; tehnica de degazare; îndepărtarea CV reziduale (demonomerizarea); antispumanți — tipul și concentrația; centrifugarea; uscarea; sitarea; măcinarea.

Se poate ușor constata că există două mari categorii de factori care influențează calitatea PVC-S, și anume: factori recepturali și factori tehnologici. Interacțiunile dintre acești factori sînt foarte complexe, așa încît descrierea exactă a sistemului de polimerizare în evoluția sa este, cel puțin în prezent, imposibilă. Din acest motiv, în fabricația PVC-S cunoștințele empirice au un rol relativ important.

Activitatea de cercetare în domeniul tehnologiei PVC-S din cadrul Centrului de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea a fost orientată spre următoarele obiective principale:

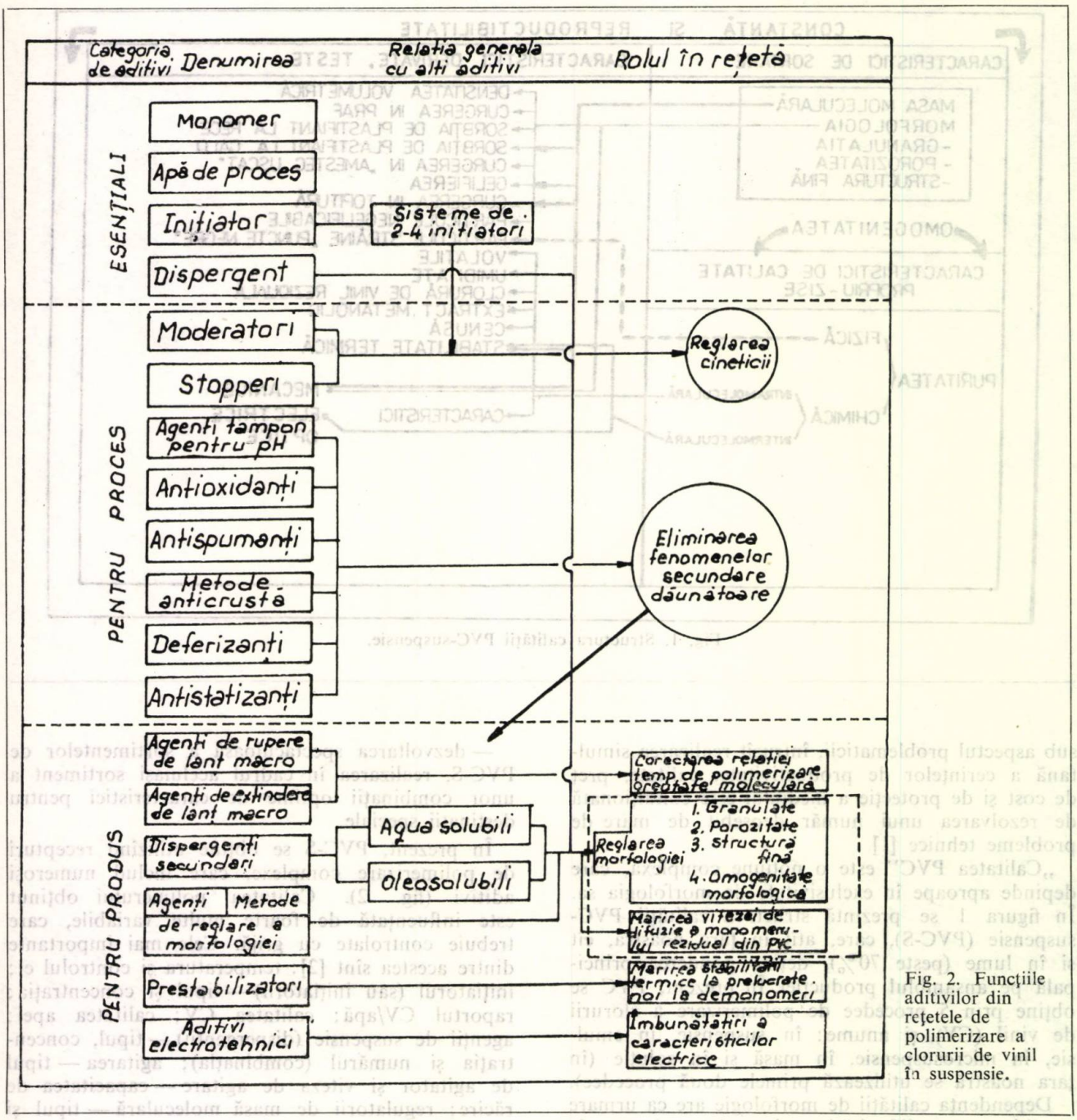


Fig. 2. Funcțiile aditivilor din rețetele de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie.

a) urmărirea productivității autoclavelor de polimerizare, inclusiv realizarea de economii energetice și de materii prime;

b) îmbunătățirea calității PVC-S;

c) diversificarea sortimentelor de PVC;

d) asimilarea unor aditivi de polimerizare (eliminarea importului);

e) eliminarea poluării cu CV.

Pe această bază, acum, la 10 ani de la înființarea Centrului de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea, se va face o trecere în revistă succintă a realizărilor în domeniul tehnologiei de fabricație a PVC-S, precum și a sarcinilor de perspectivă în acest domeniu.

Pînă în anul 1974, pentru inițierea polimerizării CV în suspensie se utilizau inițiatori lenți (peroxizi), ceea ce făcea ca timpul de polimerizare să fie foarte lung: 18—20 h/șarjă.

În perioada 1974—1980, pentru inițierea polimerizării CV în suspensie s-a utilizat un sistem de inițiere „in situ". A fost un sistem de inițiere original, al cărui principal avantaj, reducerea timpului de polimerizare la 14 h/șarjă, a dus la o creștere a productivității autoclavelor de polimerizare cu peste 30%. Sistemul de inițiere „in situ" a avut, însă, și două dezavantaje majore, și anume: înrăutățirea caracteristicilor electrice ale polimerului și faptul că monomerul recuperat nu polimeriza cu acest sistem. Din anul 1980, a început să se utilizeze ca inițiator de polimerizare un peroxidicarbonat produs la Centrul de Cercetări

Rîmnicu-Vîlcea pe baza unei tehnologii proprii. Ca urmare, timpul de polimerizare s-a redus la 12—13 h/şarjă, ceea ce a însemnat o creştere a productivităţii cu 5% faţă de sistemul „in situ" de iniţiere. În plus, caracteristicile electrice ale PVC-S s-au îmbunătăţit, iar monomerul recuperat a putut fi reintrodus în circuitul de fabricaţie a PVC-S.

O problemă majoră a fabricaţiei PVC-S, soluţionată cu succes, a fost protecţia „anticrustă" a autoclavelor de polimerizare. Se ştie că în timpul polimerizării CV în suspensie, pe pereţii interiori ai autoclavelor de polimerizare se depune un strat de polimer, denumit în mod obişnuit „crustă". Fenomenul afectează în mod negativ următorii parametri:

— productivitatea — prin prelungirea ciclului productiv datorită limitării transferului termic, timpului necesar pentru curăţire şi dificultăţilor de golire (înfundări) şi prin diminuarea randamentului de polimerizare;

— calitatea PVC-S — prin reducerea omogenităţii morfologice datorită impurificării cu fragmente de crustă;

— preţul de producţie — prin necesitatea unor cheltuieli suplimentare pentru curăţirea autoclavelor;

— protecţia sănătăţii — prin necesitatea de a introduce personal muncitor în autoclave, pentru curăţire.

Date fiind aceste dezavantaje, elaborarea unei metode de combatere a încrustării autoclavelor de polimerizare a CV în suspensie era extrem de importantă. Pe plan mondial, nu există o metodă de eradicare a fenomenului, ci numai metode de întîrziere a lui, cu eficienţă în general redusă, pe această temă existînd poate cea mai bogată literatură de brevete (să nu uităm că este doar un aspect al fabricării PVC-S). În anul 1978, s-a reuşit să se pună la punct o metodă anticrustă originală, comparabilă, ca eficienţă, cu cele mai bune metode existente în lume şi acum după aproape şase ani de la generalizarea utilizării ei la Combinatul Chimic, Rîmnicu-Vîlcea. Avantajele metodei constau în:

— realizarea de economii materiale prin diminuarea cantităţii de crustă de la 400 g la mai puţin de 10 g crustă/m²/ şarjă, ceea ce înseamnă o economie de 12 kg PVC/şarjă sau 360 t PVC/an (la nivelul Combinatului Chimic, Rîmnicu-Vîlcea). Valoric, această economie se cifrează la peste 4 mil.lei/an;

— realizarea de economii energetice prin îmbunătăţirea coeficientului de transfer termic al autoclavelor de polimerizare, ceea ce a dus la utilizarea unor cantităţi mai mici de abur şi de apă demineralizată necesare pentru încălzire, respectiv răcire. Economiile ce se realizează pe această cale însumează 20 000 t combustibil convenţional/an;

— creşterea productivităţii autoclavelor de polimerizare prin reducerea timpului afectat operaţiei de curăţire de la 50 la 17 min/şarjă şi prin reducerea perioadei de golire de la 40 la 15 min/şarjă. Reducerea totală a unui ciclu de polimerizare este de 58 min., ceea ce înseamnă o creştere a productivităţii cu 6,7%;

— îmbunătăţirea calităţii PVC-S prin reducerea gradului de impurificare cu crustă şi cu particule suprapolimerizate, compacte, care nu absorb plastifiantul, şi la prelucrare dau defectele cunoscute sub numele de „ochi de peşte";

— reducerea poluării cu CV prin deschiderea autoclavelor după un număr mare de şarje.

Din anii 1980 şi 1981, metoda „anticrustă" a fost generalizată şi la Întreprinderea Chimică — Turda, respectiv la Combinatul Petrochimic — Borzeşti. Se menţionează faptul că ea se poate aplica cu succes şi la obţinerea PVC-emulsie şi a polistirenului.

Îmbunătăţirea continuă a recepturilor de polimerizare (mai ales utilizarea unor combinaţii optime din punct de vedere calitativ şi cantitativ de agenţi de suspensie) şi perfecţionarea modului de control şi de conducere a procesului au permis realizarea unor importante salturi în ceea ce priveşte calitatea PVC-S.

Astfel, porozitatea pentru toate tipurile destinate prelucrării cu plastifiant a crescut cu peste 50% şi în condiţiile în care densitatea s-a redus foarte puţin sau deloc. Spectrul granulometric s-a restrîns continuu la toate tipurile de PVC-S. De exemplu, pentru PVC-S de uz electrotehnic situaţia se prezintă astfel:

— reziduul pe sita de 0,063 mm a crescut de la minimum 85% (STAS), la minimum 94%, în prezent;

— reziduul pe sita de 0,100 mm a crescut de la minimum 30% (STAS), la minimum 80%, în prezent;

— reziduul pe sita de 250 mm (neprevăzut în STAS) este în prezent de maximum 0,7%.

Stabilitatea termică intrinsecă la toate sortimentele de PVC-S a crescut de la maximum 30 min, la minimum 40 min, (metoda cu roşu de Congo, la 180°C).

O altă îmbunătăţire a calităţii PVC-S o constituie reducerea majoră a conţinutului de particule negelifiabile („ochi de peşte" în prelucrate).

În prezent, fabricaţia PVC-S este orientată tot mai mult către obţinerea de sortimente din ce în ce mai specifice ca domeniu de utilizare. Se poate vorbi chiar de o „dirijare a morfologiei PVC-S" în conformitate cu necesităţile de prelucrabilitate şi de utilizare a prelucratelor. Şi colectivul de la Centrul de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea s-a înscris în această evoluţie, elaborînd recepturile de polimerizare şi tehnologiile de fabricaţie pentru următoarele sortimente:

1) PVC-S de uz electrotehnic — 2 tipuri: 67 D şi 70 D;

2) PVC-S de uz alimentar — 2 tipuri: 64 D pentru folii şi 58 D pentru butelii;

3) PVC-S compact, pentru țevi — tip 67 C;
4) PVC-S de uz medical — tip 70 D.

Aceste sortimente, datorită caracteristicilor lor, răspund necesităților menționate anterior.

În condițiile actualei crize de materii prime și energie, reducerea sau eliminarea importului unor aditivi de polimerizare a CV în suspensie, și în general a unor produse chimice, au o mare importanță pentru economia națională.

Inițiatorii de polimerizare de tipul peroxizilor se obțin în țară, însă se pleacă de la produse din import. Sistemul de inițiere „in situ" și, ulterior, inițiatorii preformați, rapizi, de tipul peroxidicarbonaților, a redus cu peste 80% cantitatea de peroxid necesară. Peroxidul nu poate fi scos din receptura de polimerizare, deoarece trebuie asigurată o cinetică uniformă a procesului de polimerizare (așa-numitele „vîrfuri de temperatură" afectează în mod negativ calitatea PVC-S), or, aceasta se poate realiza păstrînd în același timp viteze mari de polimerizare, tocmai prin utilizarea unor combinații inițiator lent — inițiator rapid. În prezent, la Centrul de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea se obțin, pe baza unor tehnologii originale, doi inițiatori preformați, rapizi, de tip peroxidicarbonați.

Ca agenți de suspensie pentru polimerizarea CV se utilizează, în general, două clase de compuși macromoleculari, și anume: eterii de celuloză și alcoolii polivinilici parțial saponificați (anumite tipuri). Recepturile clasice de polimerizare includeau un singur agent de suspensie, care era un eter de celuloză din import. Recepturile perfecționate de polimerizare includ combinații de agenți de suspensie din import (eterul de celuloză) și autohton (alcooli polivinilici parțial saponificați). În aceste condiții, agentul de suspensie din import se utilizează în cantitate mult mai mică. Agenții de suspensie autohtoni se obțin la Întreprinderea Chimică — Rîșnov și sînt rezultatul unei strînse colaborări între Institutul de Cercetare pentru Auxiliari Organici — Laboratorul Rîșnov și Centrul de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea.

Din anul 1981, la Centrul de Cercetări Rîmnicu-Vîlcea se obține un agent de extindere de lanț pentru PVC. De asemenea, a fost elaborată tehnologia de fabricație a unui antioxidant tehnologic și este în curs de amenajare o instalație-pilot pentru obținerea lui. Trebuie menționat faptul că acest antioxidant a fost testat cu rezultate foarte bune la obținerea PVC-S, comparabile sau chiar mai bune decît în cazul utilizării unor antioxidanți din import („Topanol", „Agidol" etc.).

Constatarea caracterului cancerigen al CV (1974) a provocat o adevărată criză în cadrul industriei producătoare de PVC-S. Au fost impuse condiții drastice în ceea ce privește conținutul de monomer rezidual al PVC-S praf. Ca urmare, a apărut necesitatea purificării PVC-S de monomerul rezidual, operație cunoscută sub numele, impropriu, de „demonomerizarea PVC-S". În perioada 1979—1981, a fost elaborată și aplicată o tehnologie eficientă de demonomerizare a PVC-S [3]. La cele două secții productive ale Combinatului Chimic, Rîmnicu-Vîlcea au fost construite și funcționează instalații care includ linii de demonomerizare atît în proces continuu, cît și discontinuu. S-a menținut, astfel, competitivitatea la export a PVC-S românesc. Trebuie arătat faptul că sortimentele alimentar și medical de PVC-S trebuie să conțină sub 5 p.p.m. monomer rezidual în praf, niveluri ce se pot realiza numai cu o metodă foarte eficientă de demonomerizare. Instalațiile de la Combinatul Chimic, Rîmnicu-Vîlcea asigură aceste niveluri scăzute.

Tot în domeniul protecției sănătății, al eliminării poluării cu CV, s-a ajuns ca, prin măsurile tehnologice întreprinse, prin perfecționarea recepturilor de polimerizare și prin utilizarea metodei „anticrustă", expunerea personalului muncitor la noxa CV în instalațiile de polimerizare să scadă de peste 40 de ori.

Preocupările de viitor în domeniul tehnologiei PVC-S vizează, în special, asimilarea de noi aditivi de polimerizare pentru eliminarea importului și reducerea consumurilor energetice și materiale. În acest sens, sînt în curs de desfășurare, în colaborare cu secțiile producătoare ale Combinatului Chimic, Rîmnicu-Vîlcea, programe concrete de cercetare. Sortimentele mai pretențioase, cum sînt cele de uz alimentar etc. vor fi obținute în viitor într-o instalație-pilot care se află în stadiu de proiectare.

Se consideră că evoluția PVC-S sub aspect tehnologic și calitativ este un bun exemplu de dinamism și că, în viitor, cercetarea în acest domeniu va continua să ajungă la rezultate remarcabile.

Bibliografie

1. GLÜCK, P., „Studiul corelației dintre morfologia PVC și difuziunea unor adaosuri de prelucrare", Teză de doctorat, Institutul Politehnic-Iași, 1983.
2. JOHNSTON, CH. W, „Encyclopedia of PVC", ed. L. I. NASS, M. DEKKER, Inc. New York, Basel 1, cap. 3, 1976.
3. CURCĂNEANU, ȘT., „Corelații între posttratamentul pentru difuziunea monomerului rezidual din PVC-S și proprietățile și structura polimerului", Teză de doctorat, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni"-Iași, 1980.

MARIA IONESCU
VALERIU MOMANU
SAVEL MATACHE
ION STAICU

Aspecte actuale ale dezvoltării cercetării și producției de fire și fibre chimice

C.Z.: 678.074: 001.891

Sînt prezentate cîteva din realizările și preocupările actuale în domeniul cercetării și dezvoltării firelor și fibrelor chimice. Se fac o serie de considerații privind dezvoltarea, în continuare, a acestei importante ramuri și se prezintă cîteva elemente în legătură cu prognoza evoluției calitative a producției.

A few of the up-to-date achievements and studies in the research and development of chemical fibers and yarns are presented. Some considerations concerning in succession development of this important branch are made and forecasting of production qualitative structure evolution is presented.

В статье изложены главные достижения и задачи научно-исследовательской работы и технологического развития в области химических волокон. Обсуждается ряд вопросов, связанных с развитием этой важной отрасли, приводятся некоторые прогнозные соображения относительно структуры будущего производства и его развития.

Ca urmare a preocupării deosebite a conducerii de partid și de stat pentru asigurarea continuă a creșterii nivelului de trai al poporului, dezvoltarea producției de fire și fibre chimice a constituit o direcție prioritară în cadrul programelor de dezvoltare a industriei chimice, pentru asigurarea materiilor prime textile și extinderea utilizării lor. În ultimele două decenii, rod al gîndirii și preocupării științifice a tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului, producția de fire și fibre chimice a cunoscut o dezvoltare de mare amploare. În anul 1984 producția medie de circa 14 kg/locuitor situează România din acest punct de vedere în rîndul țărilor dezvoltate. Consolidarea cercetării științifice și tehnologice în acest domeniu, ca urmare a coordonării directe, îndrumării și sistemului organizatoric conceput cu competență deosebită de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, a asigurat evoluția ascendentă, continuă, în vederea realizării la un nivel tehnic competitiv — cu participarea forțelor proprii, în cea mai mare parte — a acestei industrii.

★

Creșterea producției de fibre chimice în România corespunde unor necesități de valorificare superioară a unor resurse naționale materiale și umane [2].

MARIA IONESCU, director general, Institutul Central de Chimie—București.
VALERIU MOMANU, director, Centrala Industrială de Fire și Fibre Chimice—Săvinești.
SAVEL MATACHE, director, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice—Săvinești.
ION STAICU, director, Combinatul de Fibre Sintetice—Iași.

Cu o producție de circa 400 000 t/an fibre chimice, România se înscrie printre producătorii importanți din Europa și din lume, în acești ani.

În ultimii ani, au apărut numeroase lucrări care examinează, din puncte de vedere diferite, problema dezvoltării, în deceniile următoare, a industriei de fibre chimice [1—5].

Există o părere aproape unanimă că, indiferent de scăderile de ritm sau stagnările de scurtă durată, provocate de factori conjuncturali, creșterea demografică a populației globului și creșterea venitului determină, în mod evident, în perspectiva următoarelor decenii, creșterea în continuare a producției mondiale de fibre chimice, care se estimează a ajunge pînă la sfîrșitul secolului la peste 50 mil. t/an [1—3].

Dacă cei doi factori enumerați: creșterea demografică și creșterea venitului național conduc la determinarea volumului producției de fibre chimice, trebuie arătat că numeroși alți factori, care influențează dezvoltarea, determină structura calitativă a producției, schimbarea raporturilor dintre tipurile de fibre chimice și polimerii utilizați, apariția de noi sortimente, noi utilizării, noi tipuri de fibre.

Astfel, trebuie evidențiat și rolul următorilor factori:

— disponibilitatea de materii prime specifice unei țări;

— necesitatea reducerii cheltuielilor materiale;

— apariția de noi utilizări tehnice și „domestice";
— schimbarea continuă a modei.

Pe fondul acestei problematici cu caracter general, în condițiile concurenței acute între producători, se conturează clar condițiile care generează tendința de înnoire, de schimbare continuă a produselor, de apariție a altora cu totul noi.

În această evoluție complexă a dezvoltării acestei importante ramuri industriale — producția de fibre chimice — trebuie deslușite, încă de la început, cîteva aspecte generale, cu caracter de legitate, și anume:

1. S-a pus în evidență determinarea directă a creșterii producției și consumului de fibre ca urmare a creșterii demografice.

2. S-a evidențiat determinarea creșterii consumului și, deci a producției, cu creșterea venitului național.

3. Studii sistematice au arătat că consumul de fibre este proporțional cu producția specifică de energie [1].

4. Raportul între producția fibrelor sintetice și celulozice va crește continuu în favoarea celor dintîi.

5. Principalele fibre sintetice care vor domina ca pondere vor rămîne cele bazate pe polimeri poliamidici, poliesterici, poliacrilonitrilici.

6. Alți polimeri (polipropilenă, poliamide aromatice, poliuretani, alcool polivinilic, polietilenă) au fost introduși în industria de fibre pe scară mult mai restrînsă, și cu toate că se vor dezvolta în continuare, nu vor putea ajunge în următoarele decenii la nivelul de producție a polimerilor tradiționali.

★

În cele ce urmează se analizează tendințele care determină în prezent structura și intensitatea activităților de cercetare și de producere la scară industrială a fibrelor chimice noi, care modifică în prezent și în perspectiva următoarelor decenii și aspectul calitativ al creșterii producției de fibre chimice.

Preocupările producătorilor sînt îndreptate în trei direcții mai importante, determinate de trei domenii diferite de utilizare, și anume:

1) domeniul producerii articolelor de uz casnic și de îmbrăcăminte;

2) domeniul producției de articole tehnice;

3) domeniul utilizării industriale în domenii speciale, ca: realizarea de drumuri auto, construcții, izolații electrice etc.

I. FIBRE PENTRU ARTICOLE DE UZ CASNIC ȘI ÎMBRĂCĂMINTE

1. Fire și fibre cu proprietăți îmbunătățite, față de tipurile fabricate între anii 1950–1980

Satisfacerea cererii în continuă creștere de articole textile de uz casnic se va realiza, în special, pe baza producției de fibre sintetice.

În acest scop, la noi, ca de altfel la toți producătorii, se acționează insistent în direcția cercetării, dezvoltării de capacități noi și modificării de profiluri de fabricație în instalațiile existente, pentru obținerea de fibre sintetice care, din punctul de vedere al cerințelor estetice, să se apropie de fibrele naturale. Ca urmare, se studiază ameliorarea unor caracteristici, cum ar fi: elasticitatea, neșifonabilitatea, imitarea proprietăților fibrelor naturale.

În acest sens pentru obținerea firelor și fibrelor poliesterice, poliamidice și polinitrilacrilice se lucrează cu polimeri modificați, cu aliaje de polimeri, se realizează fire texturate, superfine și profilate.

Produsele texturate care își păstrează doar forma exterioară, posedă proprietăți ridicate de izolare termică și de îndepărtare a murdăriei.

Realizarea în România, la Săvinești, încă în deceniul trecut, a tehnologiei de obținere a firului pentru covor, a tehnologiilor de texturare și rotosetare a firelor poliamidice constituie contribuții ale cercetătorilor români la dezvoltarea acestui important sector al economiei, contribuții ce s-au înscris în tendința generală de evoluție a preocupărilor de dezvoltare în domeniul fibrelor sintetice. Această tendință se prevede a rămîne constantă pînă la sfîrșitul secolului.

Crearea la Combinatul de Fibre Sintetice din Iași a fibrelor poliesterice tip in, a fibrelor din copoliesteri pentru industria de piele sintetică, a fibrelor poliesterice pentru industria de blănuri și pentru covoare a definit o etapă nouă în dezvoltarea calitativă a industriei de fire și fibre poliesterice.

Demonstrînd o evoluție coerentă și omogenă pe toate „direcțiile" polimerilor tradiționali (poliamidici, poliesterici, polinitrilacrilici), cercetătorii de la Săvinești, împreună cu cei din ICECHIM-București, au realizat în ultimul cincinal noi tipuri de fibre acrilice groase și subțiri, fibre cu luciu și capacitate de revenire pentru blănuri și pentru covoare, fibre modacrilice neimflamabile, fibre cu higroscopicitate ridicată, fibre cu caracter antistatic etc.

Astfel, modificarea PAN pentru micșorarea inflamabilității a fost soluționată prin crearea fibrelor modacrilice pe bază de copolimer acrilonitril — clorură de viniliden, rod al colaborării Institutului de Cercetări Chimice — București cu cercetători din cadrul Centrului de Cercetări pentru Fibre Chimice-Săvinești și specialiști din cadrul Combinatului de Fibre Sintetice-Săvinești. (Brevet R.S.R. 68506/1977). Pe baza acestor cercetări originale în anul 1985, urmează să intre în funcțiune la Săvinești o nouă capacitate de producție.

Fibra va avea utilizări tehnice speciale, fiind rezistentă în medii chimice și va fi utilizată la obținerea de materiale de protecție.

O importanță deosebită o au în ultimul timp cercetările pentru îmbunătățirea caracteristicilor fiziologice ale îmbrăcămintei, prin modificarea compoziției polimerilor, precum și a tehnologiei de filare, cu efect asupra structurii supramoleculare a fibrelor PAN. De aici rezultă influențe asupra stabilității structurale în timpul procesului de filare, asupra capacității de vopsire, porozității etc.

În cadrul C.C.F.Ch.-Săvinești s-a elaborat o tehnologie pentru un nou sortiment de fibră, cunoscut sub denumirea de Melana P, rezultat al compoundării polimerului melana cu un poliester PEGA 2000 (polietilenglicoladipat). Fibra are un tușeu plăcut, piling redus și o capacitate de contracție ridicată (30—40% în mediu umed, la temperatura de 110—120°C), constituind o materie primă de bază pentru industria blănurilor sintetice.

Tot industriei de blănuri sintetice îi sînt destinate și sortimentele de fibre acrilice modificate, realizate în colaborare cu ICECHIM-București, obținute ca urmare a compoundării terpolimerului melana cu o parte copolimer pe bază de acrilonitril și acrilat de polietilenglicol (PEG 4000). Acest sortiment de fibră, pe lîngă un luciu pronunțat, prezintă și bune proprietăți antistatice.

Fibra melana N cu caracter antistatic, obținută prin compoundarea terpolimerului melana și copolimerului pe bază de acrilonitril și acrilat de nonilfenoletoxilat, realizată, de asemenea, în cadrul C.C.F.Ch.-Săvinești (Brevet R.S.R. 75621/80), se remarcă prin volum mare și proprietăți electroconductoare bune, constituind o materie primă valoroasă pentru industria covoarelor, a articolelor decorative, a stofelor de mobilă etc.

Noi posibilități de creație în condiții economice de finisare oferă beneficiarilor din industria ușoară utilizarea sortimentului de fibră acrilică cu capacitate tinctorială diferențiată, „Melana D" (Brevet R.S.R. 71591/1977), realizat la C.C.F.Ch.-Săvinești. Acest sortiment are la bază amestecul biconstituent alcătuit din doi copolimeri acrilonitrilici, unul dintre aceștia fiind lipsit total de grupe reactive capabile să lege coloranții bazici, iar celălalt avînd afinitate normală pentru această clasă de coloranți. În funcție de raportul celor doi copolimeri în amestecul biconstituent, se obțin sortimente de fibră cu gradul de saturare cuprins în domeniul 0,2—1,5%.

În afara sortimentelor prezentate, în momentul de față se află în curs de definitivare lucrările de cercetare care vizează realizarea unor sortimente de fibre acrilonitrilice cu capacitate de vopsire mărită și o bună stabilitate termică (Brevet R.S.R. 75582/1980), fibre cu capacitate ridicată de absorbție a umidității, comparabile cu fibrele naturale, fibre cu tenacitate ridicată, fibre cu valori superioare ale rezistenței la îndoiri repetate, destinate industriei covoarelor etc.

Fibrele acrilice vopsite în masă, fabricate la Săvinești, se vînd astăzi în numeroase țări. Tușeul plăcut, nuanțele deosebit de stabile sînt caracteristicile produsului acrilic introdus în fabricație în ultimii ani.

Tehnici noi de vopsire la fibrele poliamidice și acrilice și programe de calcul implementate pe calculator pentru rețete și pentru determinarea condițiilor tehnologice de vopsire sînt elementele noi din ultimii ani care au condus la creșterea nivelului calitativ al produselor și la reducerea costurilor de fabricație.

Vopsirea în masă la celofibra tip bumbac sau la firele viscoză, procese și produse realizate în ultimii ani, completează tabloul efortului general al chimiștilor fibriști pentru diversificarea calitativă a producției.

Extinderea capacităților de vopsire prin procedeele aplicabile în fazele chimice este o preocupare deosebită și se va realiza la scară largă pe toate platformele de fibre sintetice și artificiale, odată cu asigurarea producției proprii de coloranți necesari pentru fiecare tip de polimer. Procedeul conferă avantaje deosebite; reducerea consumului energetic, reducerea cheltuielilor de manoperă, între chimie și prelucrarea textilă, eliminarea poluării, reducerea consumului de coloranți și asigură nuanțe egale pe loturi mari.

Tehnicile de colorare în proces continuu care au fost concepute și realizate în acest sector asigură dotarea modernă cu forțe proprii fără dificultăți a programului de dezvoltare.

O realizare de ultimă oră — fibra acrilică poroasă, deosebit de hidrofilă — vine să dea o nouă speranță și un impuls hotărîtor în deschiderea unui nou domeniu de utilizare — lenjeria și tricotajele fine din produși acrilici.

Antistatizarea de structură este o preocupare permanentă a chimiștilor de la Săvinești. Realizări deosebite în laborator și pilot au și fost obținute pentru polimeri acrilici și poliamidici.

Rezultate importante transpuse de mult în producția industrială s-au obținut în domeniul tratamentelor de suprafață, reușindu-se, în colaborare cu sectorul de specialitate din ICECHIM, să se fabrice preparații antistatice și uleiuri de bobinaj de înaltă calitate aproape pentru toate sortimentele de fibre sintetice care se fabrică în România.

Alături de fibra modacrilică de tip polinitrilacrilică, realizată pe baza utilizării unui copolimer acrilonitril — clorură de viniliden, trebuie amintite realizările din ultimii ani, și anume fibra poliesterică ignifugată și celofibra ignifugată, care urmează să fie aplicate industrial.

Pentru a conferi proprietăți de rezistență la foc și autostingere, se introduc în polimer sau în amestec fizic cu acesta compuși cu fosfor, halogeni, azot, realizați în colaborare cu Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni"-Iași și Centrul de Chimie-Timișoara.

2. Fire și fibre pentru utilizări tehnice

Și în România se reflectă tendința, înregistrată pe plan mondial, de îngustare a domeniilor de utilizare a fibrelor naturale și a firelor artificiale, pe seama sporirii considerabile a utilizării firelor poliesterice și poliamidice.

Exigența crescîndă a condițiilor de exploatare a produselor cu destinație tehnică (cord de anvelope, benzi transportoare, materiale tehnice din cauciuc, materiale de armare) necesită îmbunătățirea continuă a proprietăților fizico-mecanice și chimice ale firelor, ridicarea rezistenței și a modulului de elasticitate, îmbunătățirea proprietăților de adeziune și la oboseală, lărgirea gamei de temperaturi de exploatare, prevenirea proceselor de îmbătrînire, ridicarea stabilității chimice și la radiații.

În prezent, cordul poliamidic acoperă un volum important din producția de anvelope, anunțîndu-se un concurent serios pentru celelalte tipuri de cord, ca domeniu de aplicare fiind în continuă creștere.

În producția de benzi transportoare și de articole de cauciuc se introduc firele poliamidice, poliesterice și artificiale.

Îmbunătățirile aduse continuu de cercetătorii și specialiștii de la Săvinești au condus astăzi la o tehnologie completă de fabricare a cordului și a firelor tehnice poliamidice, al căror nivel tehnic se situează astăzi pe primul loc în Europa în privința caracteristicilor fizico-mecanice, a stabilității termice și a valorilor de obosire, asigurînd o excelentă aderiziune la cauciuc. Firele tehnice poliesterice au cuprins un domeniu larg de utilizări la ora actuală, în multe situații fiind utilizate în combinații diferite cu fire tehnice poliamidice.

În ultimii ani, la Combinatul de Fibre Sintetice-Vaslui s-a aplicat o tehnologie mai economică, care permite realizarea tuturor operațiilor pe aceeași mașină. Un studiu comun de optimizare efectuat împreună cu cercetarea, la această unitate, a condus și la eliminarea fazei de aderizare ulterioară, ceea ce a simplificat fluxul de operații în condiții de calitate deosebită procesul tehnologic urmînd să se dezvolte în perioada 1986—1990.

O realizare importantă a cercetătorilor de la ICECHIM și Centrul de Cercetări Săvinești — filiala Brăila — o reprezintă elaborarea tehnologiei de obținere a firelor tehnice HWM, cu modul umed ridicat.

Elaborarea tehnologiei de obținere a firelor aramidice, realizare în curs a cercetătorilor din domeniul fibrelor chimice, va completa tabloul de utilizări cu produse cu proprietăți de excepție, cum sînt: termostabilitatea, indici de rezistență înaltă, modul cu valoare ridicată.

3. Fibre și folii cu utilizări speciale

Obținerea de fire și fibre carbon este una din direcțiile în care cercetătorii români au obținut deja rezultate promițătoare.

Polimeri speciali pentru fabricarea precursorilor pentru fibre carbon și tehnici speciale de prelucrare a acestora sînt realizări de ultimă oră în dezvoltarea tehnologiei pentru acest tip de produse.

Fibrele-suport pentru piele sintetică și ca materiale de armare completează tabloul sumar privind realizările noi în dezvoltarea acestui domeniu.

Foliile poliesterice și poliamidice bietirate sînt o realizare de excepție, cu multiple utilizări tehnice. Acestea se utilizează în construcții, în construcția de mașini, în industria chimică etc (carcase, curele de transmisie, plăci rezistente mecanic și la coroziune).

Produse diverse înglobează în ele folii și fibre, iar următorii ani se pare că vor aduce o creștere spectaculoasă a diversificării utilizării tipurilor de astfel de produse.

II. CONCLUZII

Activitatea de creare a noilor sortimente de fire, fibre și folii este orientată în următoarele direcții:

— în domeniul firelor și fibrelor textile pentru uz casnic, se are în vedere ameliorarea proprietăților de întrebuințare estetică, higroscopică, antistatică, rezistență la foc și este organizată aplicarea industrială;

— în domeniul firelor cu destinație tehnică, se urmărește realizarea tipurilor de fibre cu rezistență înaltă, modul înalt de elasticitate, rezistență la tracțiune, stabilitate termică, perfecționarea caracteristicilor de exploatare;

— în domeniul firelor și foliilor cu utilizări speciale, se urmărește, în primul rînd, obținerea unor produse cu rezistență și stabilitate termică și mecanică înaltă și, în al doilea rînd, diversificarea cît mai largă a utilizărilor. Această diversificare în concepție modernă va crea posibilitatea participării în mai mare măsură la asigurarea creșterii fondului de marfă pentru export.

Bibliografie

1. SANDOR, E. Process Economics International, IV, nr. 1, 1983, p. 36.
2. MATACHE, S. Rev. Chim. 32, nr. 8, 1981, p. 789.
3. VERRET, R. Textile Month, iun 1981, p. 51.
4. KARFUNKLE, D. R. Fiber Producer, dec. 1983, p. 4.
5. HALLANDER, D. S. Textile Month, iul. 1981, p. 31.
6. GEORGESCU, M. Prognoza dezvoltării industriei fibrelor chimice pe plan mondial, mart. 1984, Studiu ICECHIM, C.C.S.A.E.M.

brevete

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA MERCAPTANILOR INFERIORI
BREVET R.S.R. Nr. 80262

Invenția se referă la un procedeu de obținere a mercaptanilor inferiori prin reacția catalitică cu hidrogen sulfurat a alcoolilor corespunzători. Prin procedeul descris în invenție, mercaptanii inferiori se obțin prin tiolarea catalitică cu hidrogen sulfurat a alcoolilor corespunzători, utilizîndu-se un catalizator pe suport de alumină de tip bayeritic, cu suprafață specifică de 100—300 m^2/g, cu o porozitate de 50—60% și cu un conținut de oxid alcalin de 2—5%, raportul molar dintre hidrogen sulfurat/alcanol fiind de 1—5:1. Reacția de tiolare este condusă la o temperatură de 300—420°C, timp de 0,4—0,5 s și sub o presiune de pînă la 20 at.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— se folosește un catalizator pe suport de alumină cu o compoziție de fază bine definită, avînd ca promotor oxid alcalin;

— se utilizează raporturi molare hidrogen sulfurat/alcooli, cuprinse între 1,55 și 2,55;

— se realizează productivități mari, datorită vitezelor volumetrice mari, raporturilor molare mici și operării sub presiune.

Dosar nr. 101619 Int. Cl.[3]: CO7Cl49/06/
Data înregistrării: 07.07.1980 Bolj21/92
Data publicării: 30.11.1982 Titular: Combinatul Petrochimic-Pitești

EMIL GEORGESCU

Pesticide—direcții și perspective

C.Z.: 632.95

Sînt prezentate direcțiile de cercetare în domeniul pesticidelor, pe grupe de substanțe: insecticide, fungicide, erbicide. Diversificarea sortimentului, obținerea de substanțe noi cu acțiune potențial pesticidă, îmbunătățirea formelor de condiționare și realizarea unor produse pe bază de amestec de substanțe active contribuie la asigurarea necesarului agriculturii țării noastre și la realizarea unor disponibilități la export.

The research directions in the field of pesticides are presented by groups of products; insecticides, fungicides and herbicides. The diversification of the products range, the obtaining of new products with potential pesticide action, the improving of the conditioning forms and the achieving of products based on a mixture of active ingredients are factors which contribute to the fulfilment of the needs of Romania's agriculture as well as to the ensuring of the export availabilities.

В работе представлены направления исследовательских работ в области пестицидов по группам веществ: инсектициды, фунгициды, гербициды. Расширение марочного ассортимента, получение новых соединений потенциально пестицидного действия, улучшение способов кондиционирования, осуществление смесей активных веществ способствуют обеспечению потребностей народного хозяйства и создают предпосылки для расширения экспорта.

Un program deosebit de important pentru dezvoltarea agriculturii noastre socialiste s-a elaborat după Congresul al IX-lea al partidului, cînd, din inițiativa și sub directa îndrumare a tovarășului Nicolae Ceaușescu, au fost aplicate numeroase măsuri, atît de ordin economic și tehnic, cît și pe linia perfecționării formelor și metodelor de organizare și conducere.

În procesul de intensivizare a agriculturii, de trecere la metode industriale de producție bazate pe cele mai noi mijloace de cultură, măsurile de protecție a plantelor împotriva agenților fitopatogeni, a dăunătorilor și a buruienilor au o importanță deosebită.

Pînă în prezent, utilizarea pesticidelor tradiționale: erbicide, insecticide, fungicide este cea mai eficace metodă de combatere a pierderilor din producția agricolă.

Pentru realizarea sarcinilor de creștere cantitativă și calitativă a produselor agroalimentare s-a întocmit un program complex de combatere a bolilor și dăunătorilor, în funcție de condițiile specifice țării noastre, și s-a stabilit necesarul de pesticide.

Cu ocazia întîlnirilor de lucru avute de secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, cu specialiștii și cadrele de conducere din agricultură și din chimie a rezultat o serie de orientări și obiective pentru cercetarea și aplicarea pesticidelor în etapa actuală și în viitor; restrîngerea numărului de pesticide și reducerea continuă a reziduurilor de pesticide din produsele agroalimentare, apă și sol.

În vederea înlăturării efectelor nedorite ale utilizării pesticidelor și pentru raționalizarea consumului de pesticide, activitatea de cercetare și producție este orientată în direcția reducerii dozelor și persistenței pesticidelor, a creșterii selectivității acestora și a eliminării efectelor lor nocive.

Pe plan mondial, combaterea chimică a progresat, dar mai puțin în direcția obținerii de produse fiziologic selective și mai mult în direcția creșterii acțiunii biologice. Astfel, au fost introduse în practică pesticide caracterizate prin structuri relativ complexe, foarte eficace la doze scăzute de substanță activă.

În țara noastră, realizările dobîndite pînă acum, ca și întreaga concepție a dezvoltării cercetării noastre chimice poartă amprenta remarcabilei activități științifice și organizatorice a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, a hotărîrii și consecvenței cu care a orientat munca de cercetare spre soluționarea problemelor prioritare ale industriei chimice.

Astfel, s-au stabilit programe de cercetare în vederea realizării unor sortimente de pesticide cu eficacitate ridicată, cu consumuri reduse de materii

EMIL GEORGESCU, director, ICECHIM – București. Institutul de Pesticide.

prime și energie, și care să fie nepoluante pentru mediul înconjurător.

Produsele au la bază tehnologii moderne, elaborate și perfecționate în cadrul Institutului Central de Chimie.

Folosirea erbicidelor reprezintă veriga esențială a creșterii productivității muncii în agricultură.

Simpozioanele organizate în țara noastră cu tema: „Folosirea rațională a erbicidelor" au stabilit rolul și locul erbicidelor în sistemul integrat de combatere a buruienilor.

Erbicidele, fiind folosite pe scară largă pentru culturile cu pondere mare în agricultură, pot mări cantitatea de reziduuri din sol. Aceasta depinde de dozele de erbicid aplicate în funcție de forma de condiționare utilizată. Astfel, la erbicidele destinate culturii porumbului, se efectuează cercetări pentru îmbunătățirea calității și schimbarea formelor de condiționare. De asemenea, se îmbogățește gama de erbicide cu noi produse mai selective și cu cele necesare culturilor prevăzute în programul de amenajare și exploatare integrală a Deltei Dunării.

În domeniul insecticidelor, există preocupări privind obținerea de substanțe noi, caracterizate prin grad scăzut de toxicitate, eficiență și spectru larg de acțiune, doză redusă de utilizare, eficacitate de lungă durată etc., similar tendințelor pe plan mondial.

Se preconizează dezvoltarea și diversificarea sortimentelor de insecticide organofosforice, pentru care există experiență tehnică și baza de materii prime asigurată din țară.

Un domeniu foarte interesant al activității de cercetare originală îl reprezintă obținerea de feromoni.

Feromonii acționează pe cale nepoluantă și selectivă în limitarea populațiilor de dăunători.

Avîndu-se în vedere importanța domeniului, în țara noastră s-a abordat cercetarea feromonilor unor specii de insecte dăunătoare în pomicultură, legumicultură, silvicultură.

Pe baza rezultatelor obținute, s-a organizat fabricarea de materiale feromonale, atît pentru necesarul intern, cît și pentru export.

Astfel, se folosesc feromonii în lansarea avertizărilor tratamentelor împotriva unor specii de insecte dăunătoare din pomicultură: ATRALIN (Anarsia lineatella), ATRALYMON (Lymantria dispar), ATRAMOL (Grapholita molesta), ATRAPOM (Laspeyresia pomonella).

De asemenea, se folosesc capcane cu feromoni la supravegherea dăunătorilor din silvicultură: ATRAENAFORM (Adoxophyes reticulana), ATRANUB (Hedya nubiferana), ATRAVIR (Tortrix viridana).

S-a aplicat și metoda de combatere directă, cu rezultate bune în combaterea dăunătorilor: Grapholitha funebrana (ATRAFUN), Ips typographus (ATRATYP) și Plusya gamma.

Cercetările fundamentale și aplicative în acest domeniu se vor dezvolta în viitor, contribuind la elaborarea unor metode de raționalizare a tratamentelor chimice sau a unor metode noi de combatere a dăunătorilor.

Dintre fungicide, o atenție deosebită se acordă produselor cu acțiune sistemică, destinate combaterii unei game foarte largi de agenți fitopatogeni.

Pentru a lărgi sortimentul de fungicide utilizate în pomicultură, viticultură, legumicultură, culturi de cîmp, sînt în curs de elaborare tehnologii pentru obținerea de produse pe bază de derivați heterociclici și compuși elementorganici.

În scopul înlăturării efectelor nedorite ale utilizării pesticidelor și pentru raționalizarea consumului de pesticide, activitatea de cercetare și producție este orientată și în domeniul unor forme noi de condiționare.

În acest sens, se menționează utilizarea soluțiilor concentrate de pesticide, pulberi umectabile, concentrate emulsionabile, granule, paste concentrate etc.

O problemă prioritară a cercetării este obținerea de produse insectofungicide, destinate tratamentului seminței.

Datorită avantajelor cunoscute, tratamentul chimic al semințelor se impune ca un element de combatere integrată a bolilor și dăunătorilor plantelor cultivate.

Îmbunătățirea acțiunii pesticidelor se va putea realiza și prin utilizarea de amestecuri sinergice, ceea ce va contribui la reducerea cantității de produs activ folosit și la scăderea efectului toxic și poluant al acestuia.

Paralel, se studiază obținerea de compuși organici noi cu acțiune sinergică în utilizarea pesticidelor.

Cunoscînd avantajele pesticidelor formulate ca amestecuri de substanțe active, s-au realizat produse pe bază de oxiclorură de cupru, ceea ce a permis reducerea cantității de cupru. Astfel, cantitatea de cupru ce revine la unitatea de suprafață tratată este de 2,2—12,5 ori mai mică (0,2—1,25 kg cupru/ha la amestecuri față de 2,5 kg cupru/ha la oxiclorură).

Cercetările din domeniul pesticidelor vor fi orientate și în direcția determinării reziduurilor de pesticide în sol, plante, produse agroalimentare, pentru reducerea lor în limitele maxime stabilite potrivit legii privind protecția plantelor cultivate și a pădurilor și regimul pesticidelor.

Pentru realizarea și introducerea în practică a noilor sortimente de pesticide, există o colaborare permanentă între cercetarea chimică, biologică (Ministerul Agriculturii și Industriei Alimentare, Academia de Științe Agricole și Silvice) și toxicologică (Ministerul Sănătății), ceea ce permite o caracterizare completă a compușilor cu acțiune pesticidă.

Cooperarea multilaterală în cadrul INTERCHIM și colaborările bilaterale vor contribui, de asemenea, la realizarea unor sortimente noi de pesticide.

Producția de pesticide din țara noastră cunoaște, alături de celelalte sectoare ale industriei chimice, o mare dezvoltare, asigurînd agriculturii mijloace moderne de chimizare pentru sporirea recoltelor, a produselor agroalimentare, pentru creșterea bunăstării poporului nostru.

CONSTANTIN SÂRBU
ALEXANDRU CÂRSTEA

Preocupări ale institutului de cercetări chimico-farmaceutice pentru cercetarea medicamentului original

C.Z.: 615.7: 001.891

Se trece în revistă activitatea Institutului de Cercetări Chimico-Farmaceutice în cei 35 de ani de la înființare și domeniile de cercetare abordate. Se subliniază faptul că industria de medicamente din țara noastră asigură în proporție de 95% necesarul intern, iar ponderea exportului a crescut de la an la an. În cadrul colectivelor mixte de cercetare, și producție se fac cercetări originale, care au dus la îmbogățirea arsenalului terapeutic modern, atît cu medicamente de uz uman, cît și veterinar, prin valorificarea materiilor prime indigene.

The paper reviews the activity of the Institute for Chemical Pharmaceutical Researches in the 35 years elapsed since the foundation as well as the fields of research activities approached. The Romanian drug industry supplies 95% of the domestic market requirements, and the production for export increased every year. The research and production teams of researchers carry out original researches which led to the finding out of new drugs for human and veterinary use, by using indigenous raw materials.

Сделали обзор деятельности Института Химико-Фармацевтических Исследований в 35 лет от его обоснования и его исследовательские области. Подчеркивается факт, что лекарственная промышленность в нашей стране обеспечивает в количестве 95% внутреннюю потребность, а вес экспорта вырос ежегодно. В рамках комплексных, исследовательских коллективов, проводятся оригинальные исследования, которые провели к обогащению терапевтического, современного комплекса, как с лекарствами человеческого так и животного потребления, освоением собственного сырья.

Activitatea de cercetare a Institutului de Cercetări Chimico-Farmaceutice (I.C.C.F.) se referă la medicamente de uz uman și veterinar obținute prin procese de sinteză, biosinteză și extracții din țesuturi vegetale și animale, tehnologii de condiționare sub cele mai variate forme, tehnologii pentru reactivi chimici și biochimici și reactivi de înaltă puritate pentru industria electronică, tehnologii pentru produse cosmetice și chimico-casnice, tehnologii pentru intermediari — medicamente, coloranți, antioxidanți, etc., îmbunătățiri și modernizări de tehnologii industrializate în anii precedenți, studii analitice de profil — determinări de structură, întocmiri de monografii analitice privind caracterizarea și calitatea produselor medicamentoase, studii și testări de farmacologie — activitate farmacodinamică, toxicitate și toleranță, studii de biodisponibilitate și de radiofarmacologie.

Întreagă această activitate este pusă în slujba asigurării stării de sănătate a întregului popor, dezvoltării și consolidării uneia dintre cele mai tinere ramuri ale industriei noastre chimice, cea a producției de medicamente. De-a lungul anilor, I.C.C.F. a depus eforturi pentru asigurarea unui nomenclator de medicamente corespunzător cerințelor terapeuticii moderne, dar și pentru valorificarea inteligenței cercetătorilor. Astfel, în 35 de ani de activitate, I.C.C.F. a studiat circa 1 140 tehnologii de medicamente, dintre care, medicamente pentru uz uman 900 și medicamente pentru uz veterinar, 240.

O scurtă privire retrospectivă arată un bilanț pozitiv, din care merită evidențiat faptul că industria de medicamențe s-a dezvoltat, din 1948 și pînă în prezent, într-un ritm vertiginos și că este una dintre ramurile în care importul de tehnologii a fost cu totul neînsemnat, realizările obținute fiind în majoritate rod al creației tehnice românești. Pentru a da o imagine a ceea ce s-a obținut și pentru a demonstra ce potențial există în vederea rezolvării în continuare a sarcinilor ce revin în viitor acestui sector, este suficient să se amintească că, în prezent, 95% din necesarul de medicamente se realizează în fabricile din țară și că exportul de medicamente crește an de an, în cea mai mare parte pe baza cercetărilor proprii. De asemenea, s-a reușit să se realizeze în țară tot ce este mai valoros pe plan mondial (tranchilizante, cardiovasculare, antibiotice, chimioterapice, vitamine), să se sintetizeze anual 50—100

CONSTANTIN SÂRBU, director și ALEXANDRU CÂRSTEA, șef de laborator, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București

substanţe noi, originale, în vederea descoperirii de produse noi biologic-active să se înregistreze 30—40 brevete anual pentru produse noi şi tehnologii originale. Datorită cercetărilor originale efectuate în al şaselea cincinal al revoluţiei tehnico-ştiinţifice peste 170 de tehnologii sînt gata de a fi valorificate pe cele 17 obiective de investiţii noi şi dezvoltări prevăzute în sectorul de medicamente pentru cincinalul 1981—1985 şi 110 tehnologii pentru reactivi puri şi de înaltă puritate vor intra în producţie la începutul cincinalului viitor.

În cadrul acestei activităţi creatoare, o atenţie deosebită s-a acordat organizării principalelor faze de cercetare, ţinînd seama de specificul acestui domeniu. Ca urmare, în cadrul I.C.C.F., realizarea unor medicamente noi, originale, parcurge, în general, următoarele faze:

— cercetări pentru obţinerea principiilor active pe cale de sinteză, biosinteză, semisinteză, extracţii vegetale şi extracţii din organe şi subproduse animale;

— cercetări analitice (analize chimice, fizice, microbiologice, farmacodinamice) menite să indentifice, să caracterizeze şi, în final, să asigure calitatea noilor medicamente;

— cercetări de farmacologie preclinică pentru stabilirea acţiunii specifice a toxicităţii şi toleranţei pe organisme vii (animale de experienţă);

— cercetări galenice (de tehnică farmaceutică) pentru realizarea formelor de administrare şi stabilirea condiţiilor de conservabilitate;

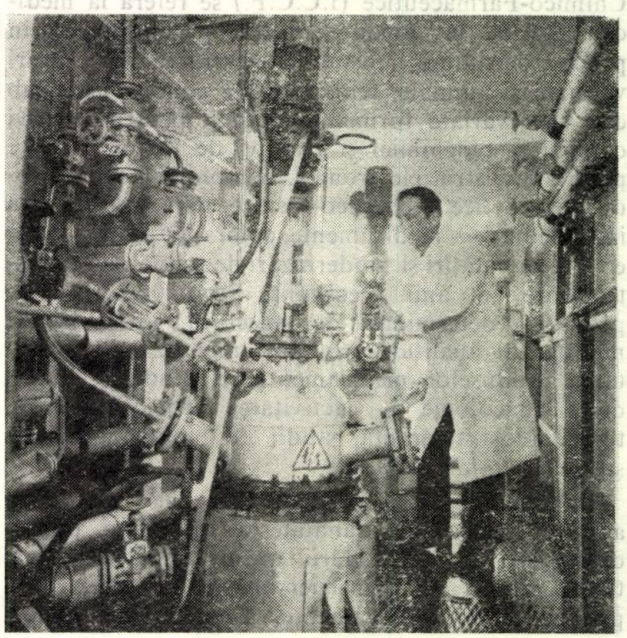
— cercetări cu caracter tehnologic şi de inginerie chimică pentru stabilirea proceselor tehnologice de industrializare, cu precizarea datelor necesare proiectării sau reorganizării fluxurilor tehnologice existente.

Corespunzător cerinţelor cercetării în domeniul medicamentului, s-au creat condiţii pentru participarea mai multor specialişti (chimişti, tehnologi, ingineri chimişti, chimişti analişti, biologi, farmacişti, medici farmacologi, iar pentru medicamentele veterinare—medici veterinari) la obţinerea şi definirea unei substanţe ca medicament, pentru găsirea celor mai optime soluţii tehnice şi tehnologice.

În vederea lărgirii sferei de activitate creatoare, în ultimii ani s-au iniţiat colaborări cu catedre de învăţămînt, fabrici de medicamente, unităţi de cercetare ale Institului Central de Chimie, Institutul de Control de Stat al Medicamentului şi Cercetări Farmaceutice. Colaborări bilaterale şi multilaterale s-au realizat cu statele participante la CAER, precum şi cu unele firme de medicamente, în funcţie de interesele şi posibilităţile fiecărui partener. Contractele şi convenţiile de colaborare au lărgit posibilitatea de desfăşurare a cercetării originale, au creat cadrul metodologic al unor studii, au mărit potenţialul uman şi material al institutului, conducînd la realizarea şi aplicarea unor noi idei originale.

Înţelegînd rolul pe care îl joacă farmacologia în cercetarea şi descoperirea noilor medicamente încă de la stabilirea ipotezei şi pînă la realizare, I.C.C.F. a dezvoltat secţia de farmacologie, întărind-o cu personal de specialitate şi cu aparatură corespunzătoare. Astfel, a fost dotată cu aparatură modernă electronică pentru stabilirea acţiunii farmacodinamice, care scurtează timpul de cercetare prin rapiditatea răspunsurilor experimentale şi prin precizia lor. De asemenea, s-au executat diverse dispozitive de înregistrare a diferitelor acţiuni farmacodinamice. Dotarea cu un calculator electronic a permis introducerea unor date centralizate şi a unor fişe-tip de activitate, ceea ce măreşte precizia rezultatelor, grăbeşte finalizarea problemelor, dar şi obţinerea unei bănci de date farmacodinamice, care poate dirija cercetarea în viitor.

În cercetările tehnologice, de control fizico-chimic şi de studiu farmacodinamic al noilor medicamente, I.C.C.F. a acordat o atenţie deosebită introducerii tehnicilor noi de studiu, metodelor avansate de lucru. Astfel, în cercetările de stabilire a structurii şi purităţii produşilor sintetizaţi în I.C.C.F., precum şi pentru stabilirea normelor de calitate şi a monografiilor analitice, s-au folosit cele mai moderne şi mai eficiente mijloace de investigaţie, şi anume: RMN, RES, analiză elementară şi funcţională, toate tehnicile de cromatografie, metode spectrofotometrice (IR, UV, vizibil, absorbţie, emisie atomică), analiză termogravimetrică, potenţiometrie cu electrozi ion-selectivi. În cercetările tehnologice s-au introdus lucrări cu hidrură de litiu şi aluminiu, semimicrosinteză, reacţii Grignard în semiindustrial, schimbători de ioni, reduceri catalitice, cromatografie pe coloană şi în strat subţire, uscare prin atomizare. În cercetările de farmacologie s-au îmbunătăţit mijloacele de investigaţie, prin înfiinţarea unor laboratoare de cercetare a mutagenezei şi de radiofarmacologie.



Instalaţie-pilot pentru obţinerea produşilor de uz veterinar.

Evoluția științei a pus la dispoziția cercetătorilor noi tehnici de abordare a problemelor, care simplifică activitatea de cercetare și asigură rezultate superioare. Știind că proprietățile fizico-chimice și biologice ale unei substanțe sînt determinate de structura chimică, în vederea descoperirii de noi medicamente s-au căutat relații între structură, proprietăți fizico-chimice și activitatea biologică. În ultimul timp, s-a introdus termenul de „drugs design" (prospectare de medicamente), care reprezintă o încercare rațională de a prevedea activitatea biologică a unei structuri chimice în funcție de proprietățile sale fizico-chimice. Dacă se consideră interacțiunea dintre substanța activă și receptor (organism) ca un proces chimic, se poate presupune că răspunsul biologic poate fi reprezentat printr-o relație lineară de energie liberă. Majoritatea acestor relații folosesc coeficientul de partiție (P), constanta de hidrofobicitate (π) sau constanta de substituent (τ) Hammett. Cele mai cunoscute metode de prospectare cantitativă sînt asociate cu numele lui Hansch. Un alt procedeu de prospectare este cel care se bazează pe ipoteza că activitatea biologică este o proprietate aditivă a substituenților care variază în interiorul unei serii chimice. Cu alte cuvinte, activitatea biologică a unei substanțe active este considerată ca suma contribuțiilor matematice ale scheletului molecular și ale segmentelor substituite. Este vorba de modelul de prospectare propus de FREE-WILSON. În I.C.C.F. s-au aplicat metodele de prospectare modernă arătate, cu rezultate dintre cele mai bune. Toate aceste aspecte și măsuri organizatorice au condus de-a lungul anilor la realizări deosebite.

I.C.C.F. a inițiat, de asemenea, un amplu studiu privind obținerea de medicamente originale cu activitate potențială psihotropă. Studiul se referă la cercetări tehnologice și farmacologice de selecționare, și este efectuat în colaborare cu cadrele de învățămînt din București, Iași (medicină, chimie, chimie-fizică, chimie industrială). În cadrul acestei probleme de largă deschidere, s-au sintetizat 300 de structuri, din care au fost experimentate farmacodinamic 160 structuri. Ca un rezultat imediat al cercetărilor, s-a obținut un produs psihotrop „Meclosulfonat", care, în urma studiilor farmacodinamice, este în fază de experimentare clinică. În continuarea lucrărilor au mai fost selecționate încă circa 20 de produse cu calități analgezice, anticonvulsivante, antiparkinsoniene, neuroleptice etc., care sînt în fază de definitivare a studiilor preclinice.

Prin studii tehnologice și farmacodinamice aprofundate efectuate în I.C.C.F. s-a reușit să se selecționeze și să se caracterizeze o serie de produse originale industrializate sau cu perspectivă de industrializare, ca Trofopar — produs de extracție animală cu deosebite calități hepatoprotectoare; Romind — produs antireumatic cu structură indolică și proprietăți farmacodinamice îmbunătățite; Ergoceps — produs de origine vegetală cu proprietăți trofice și vasodilatatoare cerebrale similare Hyderginului; produs tip Venoruton — realizat prin semisinteză din rutină și Trofoven — obținut din arnică și castan, produse cu proprietăți tonice și trofice vasculare.

Lucrări efectuate în colaborare cu Catedra de chimie organică din Institutul Politehnic — Iași au dus la selecționarea unui nou produs de sinteză, denumit Foltriaz — cu proprietăți eutrofic energizante similare sau mai bune ca cele ale Procainei, precum și a unui produs cu proprietăți neuroleptice, denumit convențional 16.5, cu calități îmbunătățite față de cele utilizate în terapeutică.

Studii de extracții vegetale completate cu studii farmacodinamice au dus la obținerea unor noi medicamente originale sub formă de produse „instant" cu proprietăți laxative (Rodilax), coleretice (Instamix), eupeptice colagoge (Tarbedol), sedative (Sedinstant).

În domeniul medicamentelor cardiovasculare hipocholesterolemiante, în clasa derivaților acidului fenoxiizobutiric, s-au realizat produsul original românesc Fenat, precum și o asociație de substanțe hipocholesterolemiante și hepatoprotectoare, denumită „Antiateromatos compus", în vederea combaterii ateromatozei și a tulburărilor induse de aceasta, atît în faza asimptomatică, cît și în faza simptomatică a bolii.

În domeniul medicamentelor veterinare, s-au realizat o serie de produse originale cu eficiență terapeutică și economică comparabile cu cele cunoscute pe plan mondial (Racilin, Dacigal, Colidiniu).

În problema antibioticelor, s-a realizat o serie de Peniciline semisintetice prin tehnologii care au caracter de originalitate, precum și două produse originale Nistatin MC și Nistatin ST, cu proprietăți farmacodinamice interesante pentru terapeutică.

Produsele de biosinteză care sînt în producție, ca: acidul L-glutamic și L-lizina, precum și produsele de biosinteză planificate să intre în producție în viitorul apropiat, ca: amilaze, proteaze, corector de gust de uz zootehnic, complexe ale fierului, proteine obținute pe cale microbiologică, sînt obținute prin tehnologii originale protejate de brevete.

Tehnologiile de laborator și cele industriale sînt și ele de cele mai multe ori originale. Dintre tehnologiile originale se menționează: sinteza sulfamidelor, a antidiabeticelor de sinteză, a hormonilor steroizi, a tranchilizantelor din clasa diazepinelor, a diureticelor (Furosemid, Neoxazol), a Vitaminei C, precum și a unor reactivi și substanțe de înaltă puritate (coloranți indicatori pentru microscopie, histochimie sau substanțe de uz electronic).

Cercetări de tehnică farmaceutică asociate cu studii farmacodinamice au dus la obținerea unor produse originale cu efecte terapeutice îmbunătățite, în special în domeniul energizantelor, ca: Defatigal, Protovit, Eleutal, Efortex, Alglutol, Agevit etc., și sînt în faze avansate de lucru: Nicolen, Esfogram, Psoriderm etc.

Studii aprofundate de farmacologie, de farmacocinetică, susținute și de experimentări clinice, au dus la obținerea unui produs radio sensibilizator denumit Vladilrad — care aduce o contribuție importantă ca adjuvant al radioterapiei în tratamentul bolii cancerose.

I.C.C.F. a sprijinit, prin secţiile sale de specialitate caracterizarea unor produse medicamentoase originale, ca: Rodilemid, Gerovital, Aslavital, Pellamar, Medicament antitumoral, propuse de terţe persoane sau instituţii, contribuind prin aceasta la încadrarea lor în normele internaţionale de cercetare, în vederea exportului.

Din această enumerare a realizărilor obţinute de I.C.C.F. în ultimii ani reiese că întreaga activitate creatoare, care reprezintă, de fapt, materializarea inteligenţei colectivelor de cercetători sub o bună organizare, este menită să asigure arsenalul terapeutic la timp şi cu produse de calitate superioară, în pas cu realizările obţinute pe plan mondial.

Realizările de pînă în prezent constituie o premisă a desfăşurării activităţii de cercetare pe mai departe în cadrul Programului-directivă al celui de-al XIII-lea Congres al Partidului Comunist Român.

recenzie

E. A. BRATU: **Operaţii unitare în ingineria chimică, vol. I,** Ed. Tehnică, Bucureşti 1984, 464 pag.

Lucrarea „Operaţii unitare în industria chimică", avînd ca autor pe profesor doctor inginer Emilian A. Bratu, membru corespondent al Academiei R.S.R., este destinată atît studenţilor de la universităţi şi institute politehnice, cît şi inginerilor chimişti care lucrează în sectoarele de cercetare, proiectare, producţie şi învăţămînt.

Volumul, conţine trei părţi, precedate de o introducere, în care se definesc caracteristicile industriei chimice, specificîndu-se diversitatea acesteia, complexitatea unităţilor ei industriale şi dinamismul rapid al introducerii progresului ştiinţific şi tehnic în această industrie. De asemenea sînt descrise etapele dezvoltării unui proces tehnologic, se prezintă operaţiile unitare în industria chimică şi se defineşte noţiunea de inginerie chimică. Totodată, se arată importanţa introducerii conceptului de operaţie unitară pentru studiul industriei chimice, se reliefează evoluţia metodei operaţiilor unitare spre forme superioare de sistematizare şi de sinteză şi se semnalează includerea în ingineria chimică a două discipline, care au lărgit eficacitatea ei practică, şi anume „Tehnica reacţiilor chimice" şi „Ingineria sistemelor".

Partea întîi a acestui volum *pregătitoare* cuprinde: capitolul 1: mărimi, unităţi de măsură, analiză dimensională, similitudine. Subcapitolul mărimi se referă la mărimi fizice, precizia măsurării, unităţi de măsură, sisteme de unităţi de măsură. Analiza dimensională cuprinde trecerea de la un sistem de unităţi de măsură la altul, verificarea ecuaţiilor pe baza omogenităţii dimensionale şi stabilirea formei generale a ecuaţiilor fizice. Teoria similitudinii sau teoria modelelor studiază metodele pentru deducerea şi folosirea criteriilor de similitudine, cu scopul de a găsi mijloace de transpunere la altă scară (mai mare sau mai mică) a rezultatelor obţinute cu un sistem experimental numit model experimental.

Capitolul 2 se referă la bilanţul de materiale şi cuprinde: regimuri de funcţionare, circulaţia materialelor, bilanţul de materiale, concentraţia soluţiilor şi amestecurilor, gaze şi vapori, probleme de amestec. Pentru proiectarea şi exploatarea instalaţiilor chimice, proiectantul şi tehnologul trebuie să cunoască — calitativ şi cantitativ — materialele care circulă prin fiecare punct al instalaţiei şi în fiecare moment al funcţionării ei. Se descriu bilanţul de materiale în regim staţionar, bilanţul de materiale în regim nestaţionar, bilanţul de materiale în regim nestaţionar cu reacţie chimică, bilanţul diferenţial de materiale al unui fluid în mişcare.

În capitolul 3 se tratează despre bilanţul termic. Dacă bilanţul materialelor serveşte la urmărirea circulaţiei materialelor printr-o instalaţie, la stabilirea randamentului de materiale şi la dimensionarea aparatelor, bilanţul energiilor aduce servicii asemănătoare în privinţa energiilor care intervin într-o instalaţie sau proces tehnologic. Pentru majoritatea aplicaţiilor tehnice, bilanţul energiilor se simplifică la forma cunoscută sub numele de bilanţ termic. Tot în acest capitol se prezintă: călduri sensibile, călduri latente, entalpia, lucrul mecanic şi schimbările de stare ale gazului ideal.

Partea a doua a volumului se intitulează *operaţii mecanice*. Capitolul 4 tratează despre sisteme eterogene granulare şi cuprinde sisteme eterogene şi sisteme eterogene disperse (particulate). Capitolul 5 prezintă transportul şi dozarea materialelor granulare, referindu-se pe larg la transportoare cu bandă, elevatoare cu cupă, transportoare elicoidale, transportoare oscilante şi vibratoare, transportoare pneumatice, dozatoare sau alimentatoare. Capitolul 6 se referă la mărunţirea materialelor, adică divizarea lor prin acţiunea forţelor mecanice sau hidraulice şi cuprinde: factorii care influenţează operaţia de mărunţire şi maşini de mărunţire. Dintre numeroasele maşini de mărunţire sînt prezentate: concasoare şi granulatoare cu fălci, concasoare şi granulatoare giratorii, concasoare, granulatoare şi mori acţionînd prin lovire, mori cu impact, mori cu corpuri rostogolitoare, mori cu bile, mori autogene, mori vibratoare, mori cu jet, mori coloidale. Capitolul 7 tratează despre fracţionarea granulometrică a amestecurilor polidisperse solide şi despre operaţiile de cernere şi separare pneumatică.

Partea a treia, care ocupă aproape jumătate din acest volum, se referă la *curgerea şi transportul fluidelor*. La început, în capitolul 8 se tratează foarte amplu despre mecanica fluidelor, cuprinzînd consideraţii teoretice şi verificările experimentale, care prevăd, explică şi măsoară fenomenele în medii lichide şi gazoase. Statica fluidelor şi dinamica fluidelor se referă la fluidele în repaos şi, respectiv, în mişcare. În subcapitolul statica fluidelor sînt descrise diverse tipuri de manometre şi indicatoare de nivel, iar în subcapitolul dinamica fluidelor se discută pe larg despre viscozitate, fluide nenewtoniene, viscozimetre, regimuri de curgere, ecuaţiile fundamentale ale hidrodinamicii, similitudine şi analiza dimensională, curgerea fluidelor compresibile, curgerea prin canale, baraje, deversoare şi preaplinuri, curgerea fluidelor prin straturi granulare şi prin umpluturi, curgerea peliculară. În capitolul 9, se discută despre conducte şi armături. În ultimele capitole ale cărţii, 10, 11 şi 12, se tratează despre pompe pentru lichide, pompe pentru gaze şi pompe de vid. Sînt descrise, în capitolul 10, aparate fără elemente mobile (sifoane, montejus-uri, injectoare şi ejectoare), pompe cu mişcări alternative, pompe centrifuge, dispozitive rotative. În capitolul 11, pompe pentru gaze, se prezintă compresoare cu piston, compresoare cu diafragmă, suflante, ventilatoare şi turbocompresoare. Capitolul 12 este consacrat pompelor cu vid, descriindu-se tipuri de pompe de vid (compresoare obişnuite, ejectoare, pompe de difuziune etc.), neetanşeităţi şi detectarea neetanşeităţilor, instalaţia de vid înaintat, vacuummetre.

Majoritatea fundamentărilor teoretice din lucrare sînt însoţite de figuri, diagrame, tabele şi exemple numerice de calcul. Fiecare capitol are o bibliografie separată, existînd şi o bibliografie generală a volumului.

Apariţia acestei lucrări trebuie considerată ca un eveniment important în lumea ştiinţifică, fiind extrem de utilă tuturor celor ce activează în cercetare, proiectare, producţie şi învăţămînt.

DOINA BARBOS

LUDOVIC FODOR

Industria materialelor fotosensibile — realizări și perspective

C.Z.: 771.7

După o introducere privind principalele faze pentru obținerea materialelor fotosensibile și o enumerare a principalelor substanțe chimice folosite — sensibilizatori spectrali, stabilizatori, cuplanți de culoare, se prezintă realizările obținute în acest domeniu, în țara noastră. La Combinatul de Îngrășăminte Chimice Tîrgu-Mureș, s-a construit, în ultimii ani, uzina de materiale fotosensibile, la nivelul tehnicii mondiale, care va acoperi necesarul intern. Totodată, s-a trecut și la asimilarea tuturor materiilor prime care intervin în obținerea materialelor fotosensibile.

The main steps of the obtaining of photosensitive materials and the main chemicals used — spectral sensivitors, stabilizers, colour couplants — as well as the Romanian achievements in this field are presented. At the Chemical Fertilizers Plant Tîrgu-Mureș, a photosensitive materials plant was built lately, at the level of the world technique, which will cover the domestic need. At the same time, all the raw materials used in the manufacturing of photosensitive materials are going to be manufactured in Romania.

Представлены главные этапы получения фоточувствительных материалов и главные использованные химические продукты- спектральные сенсибилизаторы, стабилизаторы, цветные включатели и румынские достижения в этой области. В последние годы, в Комбинате Химических Удобрений Тг. Муреш, построили установку фоточувствительных материалов на уровне мировой техники, которая будет покрывать внутреннюю потребность. В то же время, сырье, использованное в производстве фоточувствительных материалов следует быть произведено в Румынии.

De la prima fotografie prezentată în public în 1839, de către Daguerree și Niepce, și pînă în prezent, cînd materialele fotosensibile au pătruns în toate domeniile de activitate, industria materialelor fotosensibile a parcurs un drum lung. În prezent, s-a ajuns la o asemenea dezvoltare în această industrie, încît urmărirea factorilor ce concură la realizarea unei calități competitive se poate realiza numai cu ajutorul calculatoarelor electronice.

Industria materialelor fotosensibile presupune folosirea unor tehnologii de vîrf și existența unei industrii bine dezvoltate pentru asigurarea cu materii prime de o complexitate ridicată, la o constanță considerabilă a calității acestora. Pentru a asigura controlul calității în orice moment, marii producători de materiale fotosensibile își obțin singuri toate materiile prime necesare realizării unor produse finite competitive. Acest lucru le asigură și un monopol asupra tehnologiilor aplicate.

În țara noastră, ca urmare a procesului de dezvoltare economică și industrială, a preocupării continue de modernizare a structurilor sale economice, industriei materialelor fotosensibile i-au fost acordate priorități, impuse atît de importanța acestei ramuri, cît și de valorificarea superioară a materiilor prime utilizate. S-a elaborat un plan amplu pentru asimilarea în țară a principalelor sortimente de materiale fotosensibile, precum și a materiilor prime necesare producerii acestora.

LUDOVIC FODOR, șef de laborator, Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice — Mediaș.

I. Obținerea materialelor fotosensibile

În prezent, majoritatea materialelor fotosensibile sînt cele pe bază de halogenuri de argint.

În general, aceste materiale se prepară în următoarele faze tehnologice:

1. *Obținerea emulsiilor fotosensibile de halogenură de argint în gelatină.* Componentul de bază al materialelor fotosensibile moderne îl constituie dispersia de halogenură de argint într-o soluție de gelatină de un anumit tip, bine determinat de caracteristicile produsului. Mărimea granulelor de halogenură de argint determină domeniul de sensibilitate a materialului fotosensibil și, în principiu, variază între 0,03 și 2,5 μ, în funcție de domeniul de utilizare a produsului.

Obținerea cristalelor de halogenură de argint se realizează prin amestecarea unei soluții de azotat de argint și bromură de potasiu cu o soluție de gelatină. În tehnologiile moderne, această precipitare se realizează în dublu jet, adică prin adăugarea concomitentă a bromurii de potasiu și a azotatului de argint în soluția de gelatină. Azotatul de argint poate fi folosit și sub forma complexului amoniacal.

Viteza de adăugare a reactanților, concentrația acestora, temperatura, turația agitatorului, forma vasului, timpul de precipitare etc. determină caracteristicile cristalelor obținute. În funcție de condițiile de precipitare, se pot obține cristale cubice sau octaedrice.

Emulsiile pozitive și cele pentru materialele cu sensibilitate scăzută și contrast ridicat conțin amestecuri de clorură și bromură de argint.

Emulsiile negative de sensibilitate ridicată conțin amestecuri de bromură și iodură de argint.

Sensibilitatea spectrală a acestor emulsii nu depășește 440 nm, respectiv 530 nm, urmînd ca, prin tratamente ulterioare, să fie sensibilizate, în funcție de domeniile de utilizare.

Cristalele de halogenură de argint formate în timpul precipitării nu sînt cristale perfecte, ci conțin neomogenități, atît sub formă de defecte de rețea cristalină, cît și sub forma unor impurități chimice adăugate controlat sau provenite din impuritățile materiilor prime. Aceste defecte de rețea joacă un rol important în determinarea nivelurilor energetice ale cristalelor și în formarea imaginii latente. Cantitatea impurităților este controlabilă în tehnologiile moderne.

Din emulsiile astfel obținute se îndepărtează sărurile formate în urma reacției de dublu schimb între azotatul de argint și halogenura de potasiu. Aceasta se poate realiza prin coagularea emulsiilor sau congelarea acestora, urmată de spălări repetate.

2. *Maturizarea emulsiilor.* Emulsiile obținute în faza de precipitare nu pot fi folosite direct, deoarece nu au sensibilitate generală, sensibilitate spectrală și stabilitate suficientă. Definitivarea caracteristicilor senzitometrice ale emulsiilor fotosensibile se realizează în faza de maturizare chimică, care constă în păstrarea emulsiei obținute în faza de precipitare în anumite condiții hidrodinamice, de timp și de temperatură, în prezența gelatinei și a unor substanțe chimice, ca sensibilizatori, stabilizatori etc. În această fază, se obțin caracteristicile finale ale materialelor fotosensibile.

3. *Turnarea emulsiilor.* Emulsiile fotosensibile obținute în faza de maturizare chimică se depun pe diferite tipuri de suport, într-o grosime care variază, în funcție de sortimente, între 1 și 20 μ. În funcție de domeniile de utilizare suportul pentru emulsiile fotosensibile poate fi hîrtia baritată, hîrtia polietinată, triacetatul de celuloză sau polietilentereftalatul. Depunerea emulsiei fotosensibile se realizează cu ajutorul mașinilor de turnare, care pot funcționa pe principiul imersiei sau al extruderii.

Mașinile de turnare prin imersie lucrează la viteze relativ mici și, în general, depun un singur strat, la o trecere prin mașină.

Mașinile de turnare prin extrudere lucrează la viteze mari și depun, concomitent, mai multe straturi. Acest lucru asigură o productivitate ridicată și în cazul materialelor color, unde, frecvent, se depun mai mult de zece straturi suprapuse.

Înainte de turnare, emulsiile se mai tratează cu aditivi, cum ar fi agenții pentru reglarea viscozității, tananții etc.,.

II. Substanțe chimice folosite la obținerea materialelor fotosensibile

În afară de materiile prime de bază, cum ar fi azotatul de argint, halogenurile alcaline, gelatinele și diferitele tipuri de suport, industria materialelor fotosensibile folosește o gamă largă de substanțe chimice, cu o structură complexă, de puritate ridicată și o mare constanță a calității. Dintre substanțele chimice folosite, grupate în funcție de efectele pe care le produc, cele mai importante sînt următoarele:

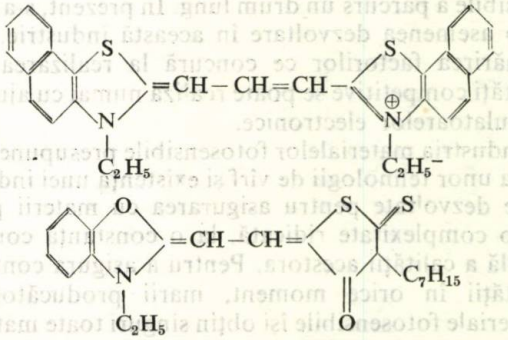
1. *Sensibilizatori spectrali.* Deoarece halogenurile de argint nu posedă o sensibilitate proprie pe tot domeniul vizibil al spectrului, este necesară sensibilizarea lor, care se realizează, mai ales, cu ajutorul compușilor din clasa cianinelor și a merocianinelor, în general.

Pentru emulsii de iodo-bromură se folosesc cianine, iar pentru emulsii de cloro-bromură, merocianine.

Sensibilizatorii spectrali se folosesc în amestecuri, cînd, prin fenomenul de superaditivitate se obțin rezultate mai bune.

În prezent, numărul sensibilizatorilor sintetizați este foarte mare, cea ce, de multe ori, pune probleme la alegerea celor mai eficienți pentru atingerea scopului urmărit. Astfel, în cazul materialelor color, se impune o bună concordanță între domeniile de sensibilizare și maximele de absorbții ale coloranților formați din cuplanții de culoare.

Sensibilizatorii se folosesc în cantități mici, care variază între 1 : 2000—1 : 20 000 față de halogenura de argint. Dintre formule, mai des utilizate sînt următoarele:



2. *Stabilizatori.* La sfîrșitul fazei de maturizare, emulsia fotosensibilă și-a dobîndit caracteristicile optime de sensibilitate, voal și contrast. Această stare a sensibilității optime, nefiind favorizată energetic, este o stare metestabilă, cu o tendință de scădere și de apariție a voalului.

Se pot deosebi două cazuri în care pot apărea schimbări; în timpul depozitării materialelor foto-

sensibile și în timpul prelucrării acestora. Avînd în vedere că termenul de garanție pentru majoritatea materialelor fotosensibile moderne este de doi ani cît și condițiile de temperatură ridicată din mașinile de prelucrare automată, rezultă importanța procesului de stabilizare.

Pentru stabilizarea în timp a emulsiilor, încă din timpul fazei de maturizare, se folosește un exces de halogenură alcalină, respectiv, gelatine inerte. Acestea, însă, nu sînt suficiente pentru a conferi o stabilitate corespunzătoare.

Stabilizarea emulsiilor fotosensibile se realizează prin adăugarea unor compuși organici heterociclici, care conțin în moleculă atomi de azot și/sau atomi de sulf. Acești compuși heterociclici formează complecși greu solubili, cu argint.

Pentru stabilizarea emulsiilor de sensibilitate ridicată, în general, se folosesc derivații 4-hidroxi-6-metil-1,3,3a,7-tetrazaindenului, singur, sau în amestec cu alți stabilizatori.

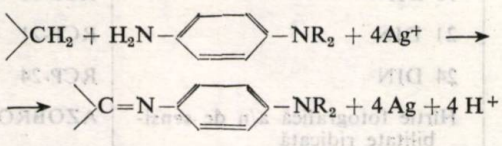
Se cunosc stabilizatori pentru contracararea efectului de comprimare a gelatinei în timpul uscării, pentru prevenirea influenței temperaturii și a presării rolelor, în aparatele de prelucrare automată etc.

3. *Cuplanți de culoare.* Se folosesc în toate tipurile de materiale color pe bază de halogenuri de argint și conțin grupări metilenice active, sau poziții care sînt capabile să cupleze oxidativ cu moleculele revelatorilor cromogeni, în timpul developării.

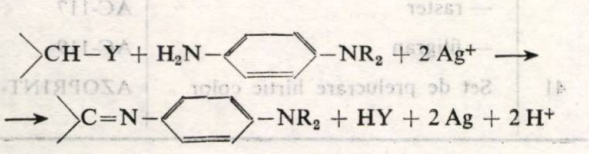
Culoarea, în cazul materialelor color, se formează prin suprapunerea a trei imagini parțiale de culoare: cian, magenta și galben: în cazul sistemelor substractive, se folosesc aceste trei tipuri de cuplanți de culoare.

În funcție de modul de introducere în emulsii, cuplanții de culoare pot fi sub formă de soluții în baze diluate sau dispersabili în solvenți cu punct de fierbere ridicat. A doua modalitate impune o tehnologie mai complicată, dar este mai răspîndită, deoarece conduce la imagini color de performanțe ridicate și mai stabile în timp.

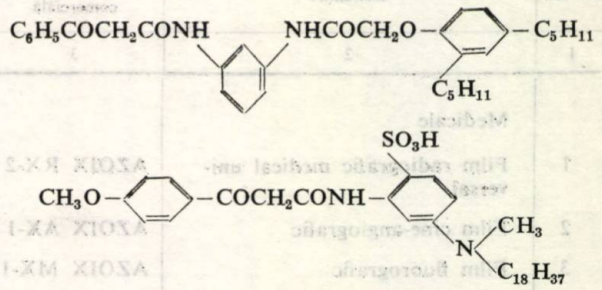
Reacția care are loc între cuplant de culoare și revelatorul cromogen, în prezența halogenurii de argint impresionate de lumină, poate fi reprezentată prin ecuația globală;



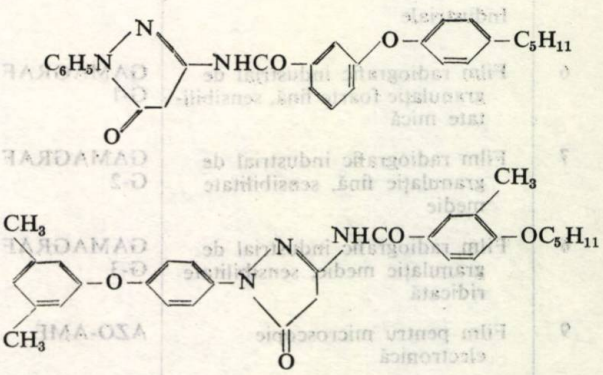
În cazul în care gruparea metilenică activă conține și un substituent care se poate elimina în timpul reacției de cuplare oxidativă, reacția se modifică în felul următor:



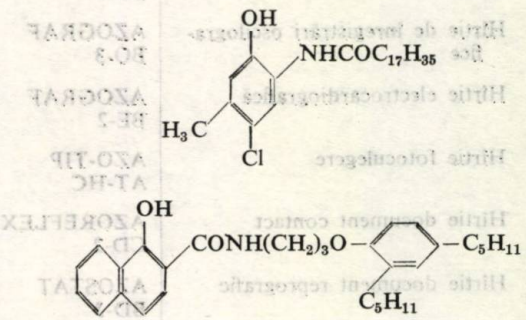
Cuplanții de culoare galbenă fac parte din clasa benzoilacetanilidei substituite, cîteva formule mai des indicate în literatură fiind:



Cuplanții de culoare magenta cel mai mult folosiți sînt derivații 1-fenil-3-amino-5-pirozalonei:



Cuplanții de culoare cian fac parte din clasa clorcrezolului, respectiv, a acidului 1-naftol-2-carboxilic substituit:



Cuplanții de culoare enumerați, în momentul introducerii în emulsii, sînt incolori și dobîndesc culorile galben, magenta și cian, în timpul developării. Deoarece, pînă în prezent, nu s-au descoperit cuplanți de culoare care să absoarbă numai în domeniile lungimilor de undă corespunzătoare culorilor albastru, verde și roșu ale spectrului, în vederea redării fidele a culorilor, este necesară corectarea absorbțiilor secundare. Acest lucru se realizează prin folosirea cuplanților de culoare coloranți sau a măștilor.

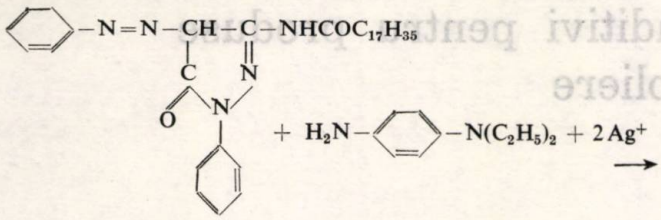
În practică, pentru o redare bună a culorilor se folosesc măști de culoare galbenă și magenta, care, în timpul developării, se transformă în coloranți magenta, respectiv, cian. În cazul cuplanților colo-

Tabelul 1

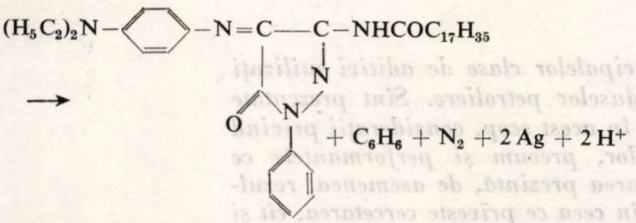
MATERIALE FOTOSENSIBILE

Nr. crt.	Denumire	Denumire comercială
1	2	3
	Medicale	
1	Film radiografic medical universal	AZOIX RX-2
2	Film cine-angiografic	AZOIX AX-1
3	Film fluorografic	AZOIX MX-1
4	Film seriografic	AZOIX SX-1
5	Film serio-angiografic	AZOIX SAX-1
	Industriale	
6	Film radiografic industrial de granulație foarte fină, sensibilitate mică	GAMAGRAF G-1
7	Film radiografic industrial de granulație fină, sensibilitate medie	GAMAGRAF G-2
8	Film radiografic industrial de granulație medie, sensibilitate ridicată	GAMAGRAF G-3
9	Film pentru microscopie electronică	AZO-AME
	Fototehnice	
10	Hîrtie de înregistrări seismice	AZOGRAF BS-2
11	Hîrtie de înregistrări oscilografice	AZOGRAF BO-3
12	Hîrtie electrocardiografică	AZOGRAF BE-2
13	Hîrtie fotoculegere	AZO-TIP AT-HC
14	Hîrtie document contact	AZOREFLEX CD-2
15	Hîrtie document reprografic	AZOSTAT BD-3
16	Hîrtie derivatograf	AZOGRAF ID-2
17	Hîrtie fotograme aeriene	AZOCART ALN-111
18	Film fototehnic nesensibilizat lith	AZOLITH CONTACT AC-51 p
19	Film fototehnic ortocromatic lith	AZOLITH SUPER ORTO AC-71 p
20	Film fototehnic de selecție culoare de contrast scăzut	AZOGRAFIC PAN AGP-23 p
21	Film fototehnic de selecție culoare de contrast mediu	AZOGRAFIC PAN AGP-33 p
22	Film fototehnic de selecție culoare de contrast ridicat	AZOGRAFIC PAN AGP-43 p
23	Film fototehnic nesensibilizat în semiton	AZOGRAFIC N AGN-31 p
24	Film fototehnic ortocromatic în semiton	AZOGRAFIC O AGO-31 p
25	Film fotoculegere	AZOTIP AT-31 p
26	Film prospecțiuni geofizice	AZOGRAF AG-21 p
27	Film termostabil de sondă	ATOTERM AT-100
28	Film fototehnic pentru erofotografiere	AZOCART AL-21 p
29	Film document negativ	AZOCOPY DN-3
30	Film document pozitiv	AZOCOPY DP-1
31	Microfișă negativă	AZOCOPY MN-3
32	Microfișă pozitivă	AZOCOPY MP-1
	Cinematografice	
33	Peliculă cinematografică negativă a/n, 21 DIN	CN-AN 2011
34	Peliculă cinematografică pozitivă a/n	CP-AN-2501
35	Peliculă cinematografică pozitivă color	CPC 3501
36	Peliculă cinematografică reversibilă a/n	
	21 DIN	RCP 1611
	24 DIN	RCP 1621
	27 DIN	RCP 1631
	Amatori	
37	Film negativ a/n 21 DIN	AZOPAN PS-21
38	Film cine-reversibil a/n	
	18 DIN	RCP-18
	21 DIN	RCP-21
	24 DIN	RCP-24
39	Hîrtie fotografică a/n de sensibilitate ridicată	AZOBROM
40	Hîrtie fotografică color:	AZOCOLOR
	— lucioasă	AC-111
	— semimată	AC-112
	— raster	AC-117
	— filigran	AC-119
41	Set de prelucrare hîrtie color	AZOPRINT-3

ranți, în timpul developării, au loc următoarele reacții:

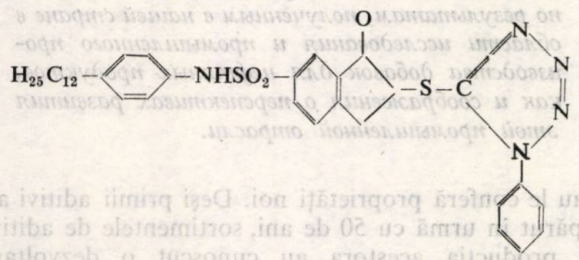


Galben



Magenta

În vederea îmbunătățirii granulației materialelor color, precum și pentru reglarea coeficientului de contrast al straturilor individuale și folosirea efectului de interimagine, se mai folosesc cuplanți, care, în timpul developării, eliberează grupări ce reduc mult viteza de developare. Produsele de reacție ale acestor cuplanți pot fi incolore sau colorate:



În afară de clasele de substanțe chimice enumerate, în industria materialelor fotosensibile se mai utilizează o varietate mare de compuși, cum ar fi tanați, coloranți antihalo, absorbanți de raze ultraviolete, antistatizanți, antioxidanți etc.

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A *p*-TOLUENSULFONAMIDEI
BREVET R.S.R. Nr. 79323

Invenția se referă la un procedeu de obținere a *p*-toluensulfonamidei prin amidarea *p*-toluensulfoclorurii. Prin procedeul descris, o soluție apoasă de amoniac în concentrație de 12–14% este tratată cu *p*-toluensulfoclorură, reactanții fiind luați în raport în greutate de circa 1:3,5–4,1, la temperatura de 45–50°C. Produsul de reacție este apoi dizolvat în soluție apoasă de 10% NaOH, în vederea purificării, iar din soluția alcalină este izolat, prin acidulare cu acid clorhidric, la *p*H = = 6–7.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— se asigură obținerea *p*-toluensulfonamidei de calitate superioară, cu randament sporit, în condiții tehnologice ușor de realizat;

— se pot utiliza materii prime ieftine și ușor accesibile;

— se asigură o productivitate ridicată.

Dosar nr. 100583 Int. Cl.[3]: CO7C143/72

Data înregistrării: 22.02.1980 Titular: Întreprinderea de Medicamente și Coloranți „Sintofarm"-București.

Data publicării: 30.06.1983

III. Realizări în domeniul industriei materialelor fotosensibile la noi în țară

În Tîrgu Mureș, încă din anul 1950, a existat o fabrică pentru producerea hîrtiei fotografice alb-negru.

Condițiile tehnologice, precum și amplasarea fabricii nu permiteau mărirea capacității și obținerea unor calități superioare reproductibile.

În vederea folosirii superioare a resurselor de materii prime indigene, a reducerii importului și a asigurării necesarului intern de materiale fotosensibile de bază, în anul 1981, în cadrul Combinatului de Îngrășăminte Chimice „AZOMURES", din Tg. Mureș, a intrat în funcțiune o uzină de materiale fotosensibile, care s-a construit pe bază de licență, pentru 9 produse de la firma Konishiroku Photo Ind. din Japonia.

După punerea în funcțiune a instalațiilor, colectivul de cercetare, împreună cu specialiștii uzinei, au trecut la diversificarea producției, în vederea asigurării necesarului intern.

În urma asimilărilor, în prezent, C.I.C.-Tg. Mureș realizează un număr mare de produse de bază, la nivel calitativ superior. Sortimentele fabricate în prezent sau în curs de asimilare sînt redate în tabelul 1.

O dată cu punerea bazelor unei industrii fotosensibile moderne, la noi în țară, s-au elaborat și planurile de asimilare a tuturor materiilor prime pentru fabricarea și prelucrarea materialelor fotosensibile. Astfel, substanțele care intră direct în componența materialelor fotosensibile au fost asimilate în cadrul platformei C.I.C.-Tîrgu Mureș. Pentru asimilarea acestora, colectivul de cercetare a elaborat procese tehnologice, care, în prezent, se află în faza de industrializare.

Pentru asimilarea altor materii prime, a fost antrenat un număr mare de unități de cercetare specializate și de producție.

În prezent se poate afirma că peste 90% din substanțele necesare fabricării materialelor fotosensibile sînt asimilate sau sînt în curs de asimilare în țară.

În continuare, se va acționa în vederea lărgirii gamei de produse, a asigurării competitivității produselor și a reducerii consumurilor specifice cu pondere valorică.

DUMITRU GOIDEA
ION ZÎRNĂ
GHEORGHE IORDACHE
SOTIR BALIU

Realizări în dezvoltarea producției de aditivi pentru produse petroliere

C.Z.: 665.6

Se face o trecere în revistă a principalelor clase de aditivi utilizați pentru îmbunătățirea calității produselor petroliere. Sînt prezentate structurile chimice de bază utilizate în acest scop, considerații privind mecanismul de acțiune a aditivilor, precum și performanțele ce se pot realiza prin aditivare. Lucrarea prezintă, de asemenea, rezultatele obținute în țara noastră, atît în ceea ce privește cercetarea, cît și realizarea industrială a aditivilor pentru produse petroliere, precum și perspectivele de dezvoltare a acestei industrii.

The main classes of additives for oil products are reviewed. The basic chemical structures used for this purpose, considerations on the additives action mechanism and the performances that can be achieved by additivation are presented. The paper also presents the results obtained in Romania in the research in the field and in the industrial manufacturng of additives for oil products and the development prospects of this industry.

Работа представляет собой обзор наиболее важных групп добавок, применяемых для улучшения качества нефтяных продуктов. Представлены основные химические структуры, применяемые в этой цели, соображения о механизме действия добавок а также и эффективность, достигаемая при использовании добавок. Работа содержит также данные по результатам, полученным в нашей стране в области исследования и промышленного производства добавок для нефтяных продуктов, как и соображения о перспективах развития этой промышленной отрасли.

În vederea realizării de combustibili și lubrifianți cu caracteristicile necesare diferitelor tipuri de motoare, s-a recurs la aditivarea acestora într-o măsură din ce în ce mai mare. În prezent, combustibilii, mai ales, lubrifianții conțin, în diverse concentrații, unul sau mai mulți aditivi.

Industria aditivilor a avut întotdeauna o contribuție deosebit de importantă la rezolvarea problemelor privind buna funcționare a motoarelor și utilajelor.

Utilizarea aditivilor a permis nu numai realizarea de combustibili și lubrifianți corespunzători, ceruți de tehnica modernă, dar și obținerea unor reduceri de consumuri, care sînt materializate în economii substanțiale. Economiile se datoresc, pe de o parte, duratei mai mari de exploatare a lubrifianților, concomitent cu reducerea consumului de combustibili, iar, pe de altă parte, prelungirii duratei dintre reparații capitale ale utilajelor și motoarelor.

Aditivii sînt produse complexe, în majoritate de natură organică sau organometalică, solubili în produse petroliere și care, adăugați în proporții relativ mici, îmbunătățesc în mod substanțial proprietățile de exploatare a carburanților și lubrifianților, sau le conferă proprietăți noi. Deși primii aditivi au apărut în urmă cu 50 de ani, sortimentele de aditivi și producția acestora au cunoscut o dezvoltare spectaculoasă, în ultima etapă, atingînd, în prezent, un volum de peste 1,5 mil. t/an, în cîteva zeci de sortimente [1]. Gradul de aditivare a crescut, în această perioadă, de la 1%, pînă la valori medii de 7—10%, în cazul unor uleiuri speciale pentru nave putînd atinge 20—30% [2].

Din punct de vedere economic, aditivarea uleiurilor duce la o mărire a prețului de cost, însă aceasta se compensează, deoarece, concomitent, se reduce consumul de combustibil cu 4—6%, de ulei cu circa 20%, iar durata de exploatare a motoarelor este dublată.

Un calcul economic care ține seama de elementele menționate evidențiază faptul că utilizarea aditivilor aduce economii substanțiale, în comparație cu prețurile de producție ale acestora.

Grupele principale de aditivi sînt: aditivi amelioratori de ardere, aditivi antioxidanți sau inhibitori de oxidare, aditivi detergenți—dispersanți, aditivi depresanți ai punctului de congelare pentru combustibili, uleiuri parafinoase și țițeiuri parafinoase, aditivi amelioratori ai indicelui de viscozitate pentru uleiuri, aditivi antiuzură și de extremă presiune.

DUMITRU GOIDEA, director adj. științific, ION ZÎRNĂ, secretar științific GHEORGHE IORDACHE, șef secție și SOTIR BALIU, cercetător, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării—Ploiești.

Alături de aceste grupe mari de aditivi, mai există și alte tipuri cu utilizări restrînse, cum sînt aditivii anticorosivi, antirugină, antistatici, pasivatori de metale, emulgatori, dezemulgatori, antispumanți, biocizi etc. De menționat faptul că, de multe ori, un singur aditiv poate îndeplini, concomitent, funcțiuni multiple.

Majoritatea producătorilor comercializează aditivii sub formă de „pachete" cu proprietăți polifuncționale, constituite din mai mulți aditivi, în proporții determinate, care au efect de sinergism.

Influența deosebită pe care aditivii o au asupra calității produselor petroliere a determinat, și în țara noastră, o orientare a cercetărilor în acest domeniu; aceste cercetări, începute încă din anul 1954, continuate și dezvoltate permanent în cadrul Institutului de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești, s-au materializat prin crearea unei industrii proprii de aditivi, realizată exclusiv pe bază de cercetare și proiectare proprie. Treptat, producția de aditivi a cunoscut o continuă creștere și diversificare, atingînd, în prezent, un volum de peste 13 000 t/an, în circa 20 de sortimente. Producția proprie de aditivi asigură, în prezent, practic, necesarul intern pentru fabricarea uleiurilor de motoare, care reprezintă principalul consumator, iar, pe ansamblul produselor petroliere, peste 95% din cantitatea necesară.

În perioada 1985—1990, producția de aditivi va înregistra o creștere importantă prin realizarea unor noi capacități. Totodată, va crește substanțial numărul de sortimente, paralel cu modernizarea tehnologiilor și îmbunătățirea calității produselor fabricate în prezent.

În continuare, sînt prezentate principalele tipuri de aditivi produși în țară, precum și unele aspecte privind dezvoltarea în perspectivă a acestora.

1. Aditivi antioxidanți

Acești aditivi sînt utilizați, în principal, pentru a împiedica sau întîrzia procesele de degradare oxidativă a lubrifianților în cursul exploatării, procese care conduc, pe de o parte, la apariția de compuși cu caracter acid, corosiv și, pe de altă parte, la formarea de compuși insolubili. De asemenea acești aditivi sînt utilizați și în combustibili, pentru a asigura stabilitatea la stocare a acestora.

În funcție de regimul de temperatură la care au loc procesele de oxidare, se disting două clase de aditivi, acționînd după mecanisme diferite, și anume [5]:

— antioxidanți specifici, pentru procesele de oxidare a hidrocarburilor, care au loc la temperaturi relativ joase și care acționează ca agenți captori de radicali liberi; principalii aditivi utilizați în acest scop sînt compuși pe bază de alchilfenoli ecranați, precum și pe bază de amine aromatice;

— antioxidanți specifici, pentru procesele de oxidare care au loc la temperaturi ridicate, în special în motoare, și care acționează ca agenți de descompunere a peroxizilor; principalele tipuri utilizate sînt dialchilditiofosfații și ditiocarbamații metalici. Din această ultimă categorie, în țara noastră se fabrică industrial aditivul Adirol P-110 [6—8], realizat prin fosfosulfurizarea unui amestec de alcooli, urmată de neutralizarea acizilor ditiofosforici cu oxid de zinc.

Trebuie menționat faptul că acest aditiv prezintă, pe lîngă proprietățile antioxidante, și proprietăți antiuzură și anticorosive remarcabile. În funcție de lungimea catenei alchil și de gradul de ramificare a catenei, se pot obține produse cu performanțe specifice, adaptate pentru anumite tipuri de motoare.

Performanțele aditivului Adirol P-110 pot fi ilustrate prin rezultatele obținute la testarea pe motor Petter W-1, comparativ cu rezultatele obținute pe același motor cu un ulei neaditivat.

Tabelul 1

PERFORMANȚELE ADITIVULUI ADIROL P-110 LA TESTAREA PE MOTOR PETTER W-1

	Pierderea în greutate a cuzineților, mg	Creșterea viscozității uleiului, %	Notă de detergență pe piston
Ulei neaditivat (Ulei M 30)	75	100	6
Ulei aditivat cu 1,2% Adirol P-110	25	40	9,5

Acest tip de aditiv se utilizează, în prezent, în toate tipurile de uleiuri de motoare, atît pentru cele cu aprindere prin scînteie, cît și pentru cele Diesel. Pentru motoarele Diesel solicitate sever, la care regimul de temperaturi ale uleiului în motor este mult mai ridicat, a fost elaborat un nou tip de aditiv [9], Adirol P-130, pe bază de alchilarilditiofosfați de zinc, pentru care se utilizează ca materie primă nonilfenolul și care se distinge printr-o stabilitate termică superioară.

În domeniul antioxidanților pentru temperaturi joase, au fost elaborate tehnologii de fabricație pentru obținerea dinonildifenilaminei, prin alchilarea difenilaminei cu trimer de propenă, precum și a di-*terț*-butilfenolului, prin alchilarea fenolului cu izobutenă. Acești aditivi se vor utiliza atît pentru a asigura stabilitatea la stocare a benzinelor, cît și ca antioxidanți, în diverse tipuri de uleiuri industriale, cum sînt uleiurile de angrenaje, uleiurile hidraulice, de turbină etc.

2. Aditivi detergenți

Acești aditivi sînt destinați, în cea mai mare parte, uleiurilor de motoare, avînd rolul de a neutraliza compușii cu caracter acid, rezultați din procesele de oxidare a uleiului și combustibilului, precum și de a solubiliza sau peptiza produșii insolubili de oxidare. În acest mod, este împiedicată depunerea produșilor insolubili pe supra-

fața pistoanelor și, în special, în canalele de segmenți, unde, datorită temperaturilor ridicate la care lucrează piesele respective, se formează cocs, putînd duce la blocarea segmenților sau chiar la griparea pistoanelor. În consecință, acești aditivi joacă un rol hotărîtor în asigurarea calităților de exploatare a uleiurilor de motoare.

Majoritatea aditivilor detergenți sînt săpunuri de calciu, bariu sau magneziu ale unor acizi sulfonici, alchilfenoli, acizi alchilsalicilici, acizi tiofosfonici. Din această clasă, în prezent, în țara noastră se fabrică aditivii Adirol P-201, P-301 și P-312.

P-201 și P-301 fac parte din categoria aditivilor neutri sau slab-bazici, care pot asigura performanțe satisfăcătoare, în cazul uleiurilor destinate unor motoare funcționînd în regim termic moderat.

Pentru motoarele care funcționează în regim termic sever, a fost elaborat și asimilat în fabricație industrială aditivul Adirol P-312. Acest aditiv este un alchilarilsulfonat de calciu suprabazic, constînd dintr-o dispersie coloidală de carbonat de calciu, în mediu de sulfonat de calciu. Această dispersie coloidală se obține printr-un proces chimic complex, în cursul căruia suspensia de oxid de calciu în sulfonat de calciu neutru este tratată cu bioxid de carbon, în prezența unor promotori de bazificare, care asigură realizarea unei dispersii coloidale stabile. Produsul obținut prezintă un indice de bazicitate de circa 250 mg KOH/g, ceea ce îi conferă calități neutralizante deosebite. Prin utilizarea acestui aditiv, s-a obținut o creștere a notei de detergență a uleiurilor de motoare, determinată pe motorul Petter AV-1, de la circa 87 pînă la 96—98, ceea ce a permis realizarea unor uleiuri pentru motoare Diesel de nivel Super 2.

Pentru uleiurile necesare unor motoare Diesel și mai sever solicitate, precum și pentru uleiuri destinate motoarelor Diesel navale, a fost realizat un nou tip de aditiv suprabazic, Adirol P-212, pe bază de alchilfenolat de calciu.

Pentru uleiuri multigrade destinate motoarelor cu aprindere prin scînteie, s-a elaborat tehnologia de fabricare a unui alchilarilsulfonat de magneziu suprabazic, Adirol P-312 M. Ambii aditivi urmează a fi industrializați în perioada imediat următoare.

Aditivii detergenți sînt, în prezent, utilizați pe scară tot mai mare și în benzine, pentru a asigura menținerea în stare curată a carburatorului. În acest scop, a fost elaborată tehnologia de fabricare a aditivului AMA-RC, pe bază de aminoamidă a acidului oleic. Prin utilizarea sa, se îmbunătățește cu circa 50% gradul de curățenie a carburatorului, față de cazul utilizării unei benzine neaditivate.

3. Aditivi dispersanți fără cenușă

Acești aditivi, destinați, în principal, uleiurilor de motoare, au drept scop împiedicarea depunerilor ce apar în carterul motoarelor care funcționează în regim de oraș, cu opriri și porniri frecvente, respectiv, la un regim mult inferior regimului termic normal al motorului. Depunerile ce se formează în aceste condiții, constituite, în principal, din produși de oxidare incompletă a benzinei, săruri de plumb, apă, produși de oxidare a uleiului, nu pot fi peptizate cu ajutorul detergenților metalici menționați, depunîndu-se în carterul motoarelor și în sorbul pompei de ulei, ceea ce poate duce la blocarea alimentării cu ulei a acestora. Pentru menținerea în suspensie a acestor produși insolubili, se folosesc aditivi dispersanți fără metal, în special produși de tip succinimidic. Din această categorie, în țara noastră, a fost industrializat, începînd din 1980, aditivul Adirol P-601 [10], care se obține prin condensarea anhidridei maleice cu poliizobutenă. Anhidrida polibutenilsuccinică astfel obținută este, apoi, imidizată cu polialchilenpoliamine.

Deși au fost elaborați inițial pentru motoare funcționînd în regim de oraș, aditivii succinimidici și-au dovedit utilitatea în practic toate tipurile de uleiuri de motoare, contribuind atît la eliminarea depunerilor din carter, cît și la îmbunătățirea proprietăților detergente, datorită sinergismului de asociere cu aditivi detergenți metalici.

Pentru uleiuri de motoare Diesel, au fost elaborate tehnologii de fabricare a unor noi sortimente de aditivi succinimidici cu stabilitate termică îmbunătățită, Adirol P-602 și P-603, la care, pornind de la structura de bază prezentată, se efectuează diverse reacții de modificare a grupelor aminice.

Compușii cu structură similară, dar cu rest alchil mai scurt pot fi utilizați cu rezultate foarte bune ca aditivi anticorosivi și antirugină. Pe această linie, a fost elaborată tehnologia de obținere a aditivului antirugină Adirol P-621, pe bază de amidă a anhidridei dodecenilsuccinice.

Prin introducerea în fabricația industrială a aditivilor detergenți suprabazici și dispersanți fără cenușă, s-au putut realiza în țară formulări de uleiuri pentru toate tipurile de motoare produse în prezent. O evoluție a nivelului calitativ al acestor uleiuri, bazată pe testele pe motoare-standard, la banc, este prezentată în tabelul 2.

Din datele prezentate, se observă că, prin utilizarea aditivului P-312, nota de detergenți a uleiurilor pe motor Petter AV-1 crește, de la circa 87 la 97, și, totodată, uleiurile respective trec testul pe motor Caterpillar 1-H. Prin utilizarea aditivului P-601, nota de dispersanță a uleiurilor determinată pe motorul Fiat 600 D se menține la valori foarte bune, chiar și după 63 de cicluri, în timp ce uleiul fără dispersant nu dă rezultate satisfăcătoare nici la perioade de funcționare mult mai scurte, respectiv, la 21 de cicluri. Prin introducerea în formularea uleiurilor de motoare și a aditivilor P-212 și P-130, se realizează uleiuri de nivel Super 3, pentru motoare Diesel solicitate foarte sever, care trec și testul pe motor Caterpillar 1-G.

4. Aditivi amelioratori de indice de viscozitate

Pentru asigurarea unei porniri ușoare a motoarelor pe timp de iarnă, concomitent cu asigurarea unei lubrefieri corespunzătoare la temperatura de regim, este necesară utilizarea uleiurilor multigrade. Avînd o viscozitate de maximum 9000 cP,

Tabelul 2

EVOLUȚIA NIVELULUI DE PERFORMANȚĂ AL ULEIULUI DE MOTOARE ADITIVATE

Nivel calitativ al uleiului	Aditivi utilizați în formularea uleiului	Note de motor						
		motor Petter W-1		Petter AV-1, notă de detergență pe piston	Fiat 600 D		Catarpillar	
		pierdere în greutate cuzineți, mg	creștere de viscozitate, %		notă la 21 cicluri	notă la 63 cicluri	1 H	1 G
Extra	Adirol P 110, P 201, P 301	25	50	87	6,5	nu trece	nu trece	nu trece
Super 2	Adirol P-110, P 312, P 601	20	40	97		7 trece	trece	nu trece
Super 3	Adirol P 110, P 130, P 312, P 212, P 601	20	40	98		7 trece	trece	trece

la temperatura de —18°C și de 12—21 cSt, la 100°C, aceste uleiuri prezintă o variație a viscozității cu temperatura cu mult mai redusă comparativ cu a uleiurilor ce se obțin prin procesele uzuale de solventare, variație ce se traduce prin indici de viscozitate de circa 140—180. Realizarea acestor indici de viscozitate ridicați este posibilă numai prin utilizarea aditivilor amelioratori de indice de viscozitate. Acești aditivi sînt compuși macromoleculari, ca de exemplu: polialchilmetacrilați, polialchilacrilați, poliizobutene, copolimeri butadienstirenici hidrogenați. Toți acești polimeri prezintă o solubilitate limitată în ulei la temperaturi joase, respectiv, efecte de îngroșare relativ mici și o solubilitate bună în ulei la temperaturi ridicate, respectiv, efecte de îngroșare mult mai mari. Datorită acestei diferențe de efect de îngroșare la diverse temperaturi. se realizează o reducere a variației viscozității cu temperatura, tradusă prin indicii de viscozitate prezentați.

Pentru ameliorarea indicelui de viscozitate, s-au elaborat procesele de fabricare a aditivilor Adirol P-401 și Adirol P-402, pe bază de polimetacrilați [11, 12]. Aceste procese includ atît obținerea monomerilor, cît și polimerizarea acestor monomeri.

Se menționează că aditivul P-401 prezintă și proprietăți depresante deosebit de bune. În cursul exploatării, datorită tensiunilor mari de forfecare ce apar între piesele lubrifiate, aditivii macromoleculari suferă procese de degradare mecanică, ducînd la pierderea eficacității acestora. Cercetările privind îmbunătățirea stabilității mecanice a acestor aditivi [13, 14] au dus la realizarea de noi tipuri de aditivi macromoleculari cu stabilitate mecanică superioară, cum sînt aditivii PH-10 și PH-20. În perioada următoare, urmează a se produce noi tipuri de copolimeri metacrilici, cu stabilități mecanice superioare, precum și aditivi amelioratori de indice de viscozitate cu proprietăți dispersante, pe bază de copolimeri ai esterilor metacrilici.

5. **Aditivi depresanți**

Acești aditivi sînt utilizați pentru reducerea punctului de congelare al uleiurilor parafinoase de la circa —5 ÷ —10°C, valori ce se obțin prin procedeele de deparafinare uzuale, pînă la —25 ÷ —30°C, valori necesare pentru asigurarea procesului de lubrefiere, pe timp de iarnă. Deși nu modifică cantitatea de cristale de parafină ce se separă din ulei la o anumită temperatură, acești aditivi se adsorb la suprafața cristalelor, alterînd forma și dimensiunea lor, cristalele de parafină rămînînd sub formă de microcristale izolate în masa de ulei, fiind împiedicată formarea rețelelor macrocristaline ce determină fenomenul de congelare.

Din această clasă, în țara noastră se fabrică aditivul Paragel, care este o alchilnaftalină obținută prin alchilarea Friedel-Crafts a naftalinei. În același scop, se utilizează și aditivul macromolecular ameliorator de indice de viscozitate Adirol P-401, cu mențiunea că în acest caz concentrația necesară de aditiv este de 0,5—1%.

În ultimii ani, utilizarea aditivilor depresanți a fost extinsă mult și la o serie de alte produse petroliere, cum sînt motorinele, combustibilii reziduali și chiar țițeiurile parafinoase. Pentru aceste produse, au fost introduse, în afara temperaturii de congelare, și alte metode de caracterizare a comportării la temperaturi joase, cum sînt temperatura-limită de filtrabilitate pentru motorine, sau testele reologice pentru celelalte produse. Mulți dintre aditivii depresanți clasici, deși reduc temperatura de congelare, nu dau rezultate satisfăcătoare la testarea prin aceste noi metode [15, 16].

Pentru realizarea motorinelor de iarnă cu temperatură de filtrabilitate de —12°D, a fost elaborată tehnologia de obținere a aditivului Adirol P-414, pe bază de copolimeri ai esterilor maleici cu acetat de vinil [17]. De asemenea, a fost elaborată tehnologia de fabricare a unui aditiv depresant pentru scăderea punctului de congelare al țițeiurilor parafinoase, în scopul asigurării transportului acestora prin conducte [18].

6. Aditivi antiuzare şi de extremă presiune

Aceşti aditivi se utilizează pentru reducerea fenomenelor de uzură a pieselor lubrefiate, atît în cazul uleiurilor de motoare, cît şi, în special, în cazul uleiurilor de angrenaje auto şi industriale, precum şi în cazul unor uleiuri hidraulice şi de prelucrare a metalelor.

Aditivii antiuzură sînt, în general, compuşi polari care se adsorb pe suprafeţele metalice, formînd filme care împiedică contactul direct metal pe metal, în condiţii de frecare hidrodinamică sau la limită. Dintre numeroşii compuşi propuşi ca aditivi antiuzură, o eficienţă deosebită o prezintă esterii diverşilor acizi ai fosforului, cum sînt alchil- şi arilfosfaţii, alchilfosfiţii, compuşii ditiofosforici, cu sau fără metal.

Aditivii de extremă presiune acţionează în condiţiile frecării la limită, cînd, datorită presiunilor foarte mari, pelicula de ulei se rupe, apărînd contacte metal pe metal. Aditivii de extremă presiune sînt compuşi care, în condiţiile de temperaturi foarte ridicate ce apar în zonele de contact direct metal pe metal, se descompun, propuşii de descompunere reacţionînd cu metalul, formînd produse de reacţie ce joacă rol de lubrifiant solid, împiedicînd astfel apariţia microsudurilor sau a gripajului pieselor. Ca aditivi de extremă presiune se utilizează diverşi compuşi puternic cloruraţi şi, în special, produşi cu conţinut ridicat de sulf.

În ţara noastră, se utilizează ca aditiv pentru uleiurile de angrenaje auto, precum şi pentru unele angrenaje industriale, aditivul Adirol P-501 [19], constituit, în principal, dintr-o parafină clorurată şi dialchilditiofosfat de zinc. Avînd în vedere tendinţa de eliminare a compuşilor cloruraţi din compoziţia acestor aditivi, a fost elaborată tehnologia de obţinere a unui nou tip de aditiv, Adirol P-521, pe bază de olefine sulfurizate şi dialchilfosfiţi [20]. Acest aditiv se remarcă prin proprietăţile antiuzură şi de extremă presiune superioare, asigurînd, totodată, şi o protecţie anticorosivă şi antirugină mult îmbunătăţită. Au fost, de asemenea, elaborate tehnologii de fabricare a unor aditivi pentru uleiuri de laminare, precum şi pentru uleiuri emulsionabile de prelucrare a metalelor, tehnologii ce urmează a fi industrializate în perioada următoare.

7. Aditivi biocizi

O serie de produse petroliere, cum sînt combustibilii, unsorile, fluidele de protecţie, bitumurile şi, în special, uleiurile emulsionabile, suferă procese de biodeteriorare, datorită dezvoltărilor de microorganisme. Pentru combaterea acestor fenomene, a fost elaborată tehnologia de obţinere a aditivilor biocizi ET-50 şi ETA-75, cu structură triazinică, obţinuţi prin reacţia formaldehidei cu alcanolamine [21]. Aceşti aditivi sînt utilizaţi pentru biocidarea uleiurilor emulsionabile, asigurînd o creştere a duratei de exploatare a uleiurilor respective, de la circa 7 zile, la 30 de zile. De menţionat că aceste produse se utilizează cu succes şi pentru combaterea dezvoltărilor de microorganisme ce apar în circuitele de apă de răcire din rafinării şi combinate chimice. A fost, de asemenea, elaborată tehnologia de fabricare a unui nou tip de aditiv biocid EDF, de tip semiformal, care urmează a fi industrializat începînd din anul următor.

Cercetările efectuate pînă în prezent în domeniul aditivilor au condus la realizarea, în ţara noastră, practic, a tuturor aditivilor de mare tonaj necesari pentru uleiurile de motoare, uleiuri de angrenaje şi unele uleiuri industriale.

În prezent, cercetările sînt orientate spre realizarea tehnologiilor de fabricare a aditivilor de tonaj mai redus şi pentru unele sortimente speciale de uleiuri industriale. De asemenea, se efectuează cercetări privind perfecţionarea tehnologiilor aplicate în prezent la fabricarea aditivilor, în scopul realizării de aditivi cu eficacitate mărită, care să asigure prelungirea, în continuare, a duratei de exploatare a uleiurilor.

Bibliografie

1. SCHILLING, A., Motor Oils and Engine Lubrication, Scient. Publ. London, 1968.
2. * * * Fortune, febr., 1975.
3. STEWART, W. T., în Advances in Petroleum Chemistry and Refining, Ed. Kobe K. A., Mc. Ketta J. J., 7, Interscience, New York, 1963.
4. KULIEF, A. M., Himia i Tehnologhia Prisadok k Maslam i Toplivam, Izd. Himia, Moscova, 1972.
5. LUNDBERG, W. O., Autooxidation and Antioxidants, Interscience, New York, 1971.
6. IORDACHE, G., KALMUŢCHI, V., şi ALDESCU, S., Brevet R.S.R. 54338.
7. KALMUŢCHI, V., MUŞAT, T. şi PANAIT, I., Petrol şi Gaze, supliment, 21, 1967, 20.
8. IORDACHE, G., LUCA, M. şi POPESCU S., Brevet R.S.R. 81290.
9. LUCA, M., IORDACHE, G. şi BALABAN, V., Brevet R.S.R. 81692
10. BALIU, S., CRIŞAN, L., IORDACHE, G. şi POPESCU, S., Brevet R.S.R. 67486.
11. BALIU, S., CRIŞAN, L., IORDACHE, G. şi LUCA, P., Brevet R.S.R. 71425.
12. BALIU, S., LUCA P., IORDACHE, G. şi CRIŞAN L., Brevet R.S.R 71426.
13. BALIU, S., LUCA, P. şi IORDACHE, G., Rev. Chim. (Bucureşti), 27., 1976, p. 388.
14. BALIU, S., LUCA, P. şi IORDACHE, G., Al II-lea Congres Naţional de Chimie, Bucureşti, 1981.
15. BALIU, S., CRIŞAN, L. şi IORDACHE, G., Al II-lea Congres Naţional de Chimie, Bucureşti, 1981.
16. BALIU, S., CRIŞAN, L. şi IORDACHE, G., Sesiunea de comunicări ştiinţifice a Institutului de Petrol şi Gaze — Ploieşti, 1978.
17. BALIU, S., CRIŞAN, L şi IORDACHE, G., Brevet R.S.R. 75574
18. BALIU, S., CRIŞAN, L. şi IORDACHE, G., Brevet R.S.R. 67487
19. IORDACHE, G. şi KALMUŢCHI, V., Brevet R.S.R. 58582
20. HERDAN, J., VĂLEANU, G., IORDACHE, G. şi ROCIU, C., Brevet R.S.R. 84591
21. DECEAN, T., DUMITRU, A., IORDACHE, G., IONESCU, S. şi BEŞCHEA, T., Brevet R.S.R. 66015.

GHEORGHE MARCU

Tehnologii chimice de depunere a unor filme metalice şi semiconductoare pe suporturi dielectrice

C.Z.: 678.06:661.1:666.3.056.5:532.692:669.21.9

Se prezintă o sinteză a progreselor spectaculoase înregistrate în domeniul producerii şi utilizării filmelor metalice şi semiconductoare pe dielectrici (sticlă, ceramică, materiale plastice). Caracterizate prin posibilităţi de miniaturizare, reducere a consumului de energie, metal şi a preţului de cost, acestea au pătruns, ireversibil, în microelectronică, automatică, circuite integrate, calculatoare, electronica frecvenţelor înalte, tehnica laserilor etc. În paralel, se prezintă rezultatele teoretice şi practice obţinute de colectivul de specialitate din cadrul Institutului de Chimie Cluj-Napoca. Printre acestea, se numără studiile şi procedeele de obţinere a filmelor de metale nobile pe sticlă şi ceramică, metalizarea filmelor poliamidice, a ABS-ului şi a geamurilor termoreflectante.

The paper presents a synthesis of the spectacular progress reported in the field of production and use of metallic films and semiconductors on dielectrics (glass, ceramics, plastics). They are characterized by possibilities of miniaturization, reduction of energy consumption, metal and cost. They penetrated irreversibly into microelectronics, automatics, integrating circuits, high frequency electronics, laser, technics a.s.o. At the same time, some theoretical and practical results performed by the working team of the Institute of Chemistry Cluj-Napoca are reported. Among these, some studies and processes of obtaining noble metal films on glasses and ceramics, metallization of polyamide films, ABS and thermoreflectante window glass are enumerated.

Работа является синтезом значительных достижений в области получения и использования металлических и полупроводниковых плёнок на диэлектриках (стекло, керамика, пластмассы). Отличающиеся возможностями миниатуризации, уменьшением расходов энергии, металла и себестоимости, эти плёнки проникли в микроэлектронику, автоматику, печатные схемы, калькуляторы, электронику высоких частот, технику лазеров и др. Параллельно, представлены теоретические и практические результаты, полученные специалистами Химического Института Клуж-Напока. К этим относятся изучение и способы получения плёнок из благородных металлов на стекле и керамике, металлизация полиамидных плёнок. АБС и термоотражающих стёкол.

Excelentele proprietăţi fizico-chimice ale compozitelor, noi materiale rezultate prin depunerea de filme metalice şi semiconductoare pe suporturi dielectrice (sticlă, ceramică, materiale plastice), au stîrnit un viu interes în rîndul specialiştilor. La aceasta au contribuit şi posibilităţile remarcabile pe care le oferă substanţele sub formă peliculară, de miniaturizare, de reducere a consumului de metal, energie şi implicit, a preţului de cost.

În prezent, substanţele peliculare pe suport dielectric s-au impus categoric, jucînd un rol deosebit de important, cu aplicaţii spectaculoase în cele mai diferite domenii ale tehnicii moderne, în special, în microelectronică, electronica frecvenţelor înalte, calculatoare, automatică, circuite integrate, tehnica laserilor, tehnologia captării energiei solare etc. Totodată, depunerea filmelor metalice pe dielectrici şi-a extins aria de aplicabilitate şi în domenii mai puţin tehnice, dar cu serioase implicaţii pentru viaţa cotidiană: arta decorativă şi designul produselor de larg consum.

Principalele metode de obţinere a filmelor metalice pot fi clasificate în: metode mecanice, de condensare din fază gazoasă şi metode chimice [1], iar după tehnica aplicării filmului metalic în: depuneri în vid, pulverizare tehnică a compuşilor metalici, procedee de imersie, precipitarea chimică şi descompunerea compuşilor organometalici [2].

Luînd în considerare fenomenele ce predomină la formarea filmelor metalice pe suport dielectric

GHEORGHE MARCU, director, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

este mai potrivită clasificarea în: metode fizice, chimice şi de peliculizare cu ajutorul pastelor [3].

Printre metodele chimice se deosebesc: descompuneri termice, reduceri din soluţii apoase (metalizarea chimică) şi depunerea chimică a vaporilor (Chemical Vapor Deposition — C.V.D.).

Colectivul de filme metalice şi semiconductoare din cadrul Institutului de Chimie din Cluj-Napoca a desfăşurat, în ultimele două decenii, ample cercetări fundamentale şi aplicative asupra proceselor fizico-chimice care au loc la formarea filmelor metalice, pe baza cărora au elaborat noi tehnologii chimice originale, legate de domeniul respectiv. În linii mari, acestea au contribuit la valorificarea superioară a materiilor prime indigene, la eliminarea importului unor preparate pe bază de metale preţioase pentru metalizări şi la realizarea de noi produşi în premieră naţională, cum sînt: fibrele poliamidice metalizate şi geamurile termoreflectante cu remarcabile aplicaţii practice.

1. Filme de metale nobile obţinute prin descompunerea termică a unor compuşi organometalici

Dintre metodele cunoscute de depunere a filmelor de metale nobile pe sticlă, ceramică sau alumină, metoda cea mai adecvată constă în descompunerea termică, la temperaturi ridicate, a unor compuşi organometalici ai lor, cum sînt terpensulfurile, rezinaţii şi esterii.

În acest scop, s-au instituit metode originale de sinteză la terpensulfurile de aur, argint, platină, rodiu şi paladiu, tratînd balsamul de sulf cu săruri ale acestor elemente (acid tetracloroauric, azotat de argint, acid hexacloroplatinic, clorură de rodiu hidratată sau azotat de paladiu), în mediu de etanol. Ulterior, răşinile de aur, argint şi platină se dizolvă într-un amestec de 6:1 ciclohexanonă — nitrobenzen, iar cele de rodiu şi paladiu, în ciclohexanonă [3, 4].

Pentru obţinerea de pelicule aderente şi continue, terpensulfurilor metalice li se adaugă şi mici cantităţi de fondanţi, cum sînt rezinaţii şi esterii metalici. Rezinaţii cei mai apreciaţi sînt cei de bismut, crom, magneziu, zinc şi titan, rezultaţi prin încălzirea colofoniului, la temperaturi de 180—350°C, cu săruri ale metalelor respective, care ulterior se dizolvă în solvenţi adecvaţi (ciclohexanonă sau amestec de nitrobenzen şi terebentină 1:1 în cazul compusului cu zinc).

Esterii utilizaţi sînt derivaţi ai *n*-butanolului cu acidul boric, silicic sau vanadic, rezultaţi pe baza unor reacţii de esterificare [5].

Investigaţiile cu ajutorul unor metode gaz-cromatografice, cuplate cu spectrometria de masă, au stabilit că terpensulfurile metalelor nobile sînt produşi de reacţie a sărurilor respective cu Δ^3-carenul, principala terpenă conţinută în uleiul de terebentină cu care s-a lucrat. Compoziţia terpensulfurilor a fost stabilită prin metode analitice şi microanalitice [3].

Analiza termică a permis evidenţierea mecanismului formării filmului metalic prin surprinderea a două efecte exoterme în jur de 220°C şi, respectiv, 385°C, corespunzătoare transformării terpensulfurilor metalice în sulfuri şi, ulterior, în filme metalice.

Apariţia fazei metalice în funcţie de temperatură s-a urmărit şi prin spectroscopie în UV, vizibil şi în IR apropiat, în cazul determinărilor făcute direct pe filmul depus pe suport dielectric. Rezultatele obţinute sînt în bună concordanţă cu cele înregistrate pe cale termică.

Prin interpretarea datelor experimentale, s-a propus următorul mecanism de formare a filmului metalic:

Terpensulfură → sulfură metalică + compuşi volatili:

$$M_2S_3 + 3C \rightarrow M_2S + C_3S_2 \quad (1)$$
$$2M_2S + 3C \rightarrow 4M + C_3S_2 \quad (2)$$
$$C_3S_2 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2SO_2 \quad (3)$$

În cazul filmelor de aur, prin difracţia de raze X, s-a stabilit că dimensionarea cristalelor este de 100—300 Å, iar grosimea filmului depus variază între 800 şi 3 200 Å.

Terpensulfurile, rezinaţii şi esterii, dizolvaţi în solvenţi adecvaţi şi aduşi la o viscozitate corespunzătoare, se amestecă în proporţii stabilite, obţinîndu-se astfel preparatele de metalizare de tipul propus.

Preparatele pentru metalizarea sticlei cu aur [6] conţin:

Au: 6—12%	Bi_2O_3: 0,4—0,5%	ZnO: 0,025—0,05%
Rh: 0,05—0,1%	TiO_2: 0,01—0,03%	B_2O_3: 0,08—0,1%
Pd: 0,05—0,1%	V_2O_5: 0,16—0,3%	P_2O_5: 0,025—0,05%
Cr_2O_3: 0,03—0,08%	SiO_2: 0,01—0,4%	

Prima încercare de obţinere a preparatelor de metalizare cu aur pentru uz ceramic efectuată în ţara noastră [7] datează din anul 1954 şi ea se referă la perfecţionarea unei metode clasice care s-a aplicat la Fabrica de Porţelan, Cluj. Conform acestei metode, se tratează terebentina veneţiană cu sulf, la cald, şi apoi se adaugă clorură aurică. Separat, se prepară lac de bismut, prin acţiunea colofoniului asupra azotatului bazic de bismut, la 195°C, iar produsul rezultat se dizolvă în nitrobenzen şi terebentină. Rezinatul de bismut se adaugă rezinatului de aur împreună cu lac de crom şi un amestec format din terebentină, benzen, nitrobenzen, alcool etilic şi ulei de lavandă. Pentru a da o culoare mai deschisă aurului, se mai adaugă rezinat de rodiu sau platină.

Corespunzător procedeului original [4], preparatele pentru metalizarea cu aur a ceramicii fine conţin:

Au: 6—12%	Pd: 0,05—0,15%	MgO: 0,03—0,1%
Rh: 0,1—0,2%	V_2O_5: 0,02—0,04%	

Preparatele pentru metalizarea sticlei şi ceramicii cu platină [8] au compoziţii cuprinse între limitele:

Pt: 2,5—4%	Pd: 0,4—1,0%	Cr_2O_3: 0,03—0,05%
Au: 4—6%	Ag: 1—1,5%	V_2O_5: 0,06—0,09%
Rh: 0,05—0,2%	Bi_2O_3: 0,12—0,2%	B_2O_3: 0,02—0,05%

Astfel de preparate se aplică pe suporturi dielectrice de sticlă sau ceramică şi se ard în cuptoare, în atmosferă oxidantă, la 500—550°C, respectiv 800—825°C, dînd naştere la filme strălucitoare, aderente, rezistente la agenţi chimici, cu rezistivitate variabilă în funcţie de compoziţia preparatului şi grosimea stratului.

Pe baza acestor studii, s-au elaborat şi brevetat tehnologiile de obţinere a următoarelor preparate:

— aur strălucitor cu 12% Au pentru metalizarea sticlei [6];

— aur strălucitor cu 12% Au pentru metalizarea ceramicii fine şi a componentelor electronice pe bază de alumină [4];

— preparat de platină pentru metalizarea sticlei şi ceramicii fine [8].

De asemenea, au mai fost elaborate şi tehnologiile de obţinere a coloranţilor galben-auriu cu 6—9% Au pentru metalizarea sticlei şi a ceramicii fine, precum şi pastă pentru metalizarea ceramicii fine [9].

Atît tehnologiile, cît şi produsele menţionate sînt omologate şi se realizează în cadrul activităţii de microproducţie la Institutul de Chimie din Cluj-Napoca şi staţia-pilot de „aur coloidal", beneficiar fiind Ministerul Industriei Uşoare, respectiv toate fabricile de sticlă şi porţelan din ţară.

În sprijinul controlului de fabricaţie pe faze, cît şi pentru recuperarea şi reciclarea metalelor preţioase din soluţiile reziduale, rebuturi etc., s-a elaborat o serie de metode specifice [10, 11].

2. Depunerea de filme metalice pe dielectrici, prin reacţii de reducere din soluţii apoase

Pe această cale se depun metale nobile pe suporturi de sticlă sau de material plastic, sub forma unor oglinzi de înaltă calitate. Acest gen de filme metalice se folosesc cu rezultate excepţionale la realizarea contactelor electrice ce funcţionează în medii corosive, la terminalele circuitelor imprimate, în protecţia anticorosivă a filmelor de metale comune, precum şi ca activatori în procesele de metalizare a dielectricilor cu metale comune.

Obţinerea filmelor de calitate superioară este rezultatul unor reacţii redox implicînd formarea de complecşi ai metalelor respective şi agenţi reducători adecvaţi. De aceea, soluţiile de depunere chimică sînt constituite din sarea metalului respectiv, complexanţi, agenţi de umectare, regulatori de *p*H şi reducători. Dintre agenţii reducători, cei mai utilizaţi sînt hidrazina, hipofosfitul de sodiu, borohidrura de sodiu şi derivaţii ei, acidul ascorbic, formaldehida, triclorura de titan etc.

Ştiut fiind că reducerea ionilor metalici din complecşi are loc cu viteză mică, fapt care favorizează depunerea de pelicule metalice, alegerea agentului complexant are o mare importanţă în desfăşurarea acestor reacţii.

Totodată, pentru obţinerea unei pelicule continue de metal pe dielectric, este necesară supunerea acestuia la o serie de prelucrări succesive, constînd din: degresare, asperizare, sensibilizare şi activare.

În particular, faza de sensibilizare constă în adsorbţia pe suprafaţa suportului a unor promotori sau sensibilizatori, cum este clorura stanoasă, capabilă să reacţioneze în continuare cu activatorul. În calitate de activatori se folosesc săruri de metale nobile, cum sînt cele de paladiu, platină, aur sau argint, care prin reducerea la metal, pe suprafaţa suportului, formează aşa-numiţii germeni de nucleaţie, capabili să catalizeze în continuare reacţia de reducere şi, deci, formarea filmului metalic [12].

În vederea stabilirii condiţiilor optime de depunere a filmelor de aur, paladiu şi platină, s-au întreprins o serie de studii cinetice cu reducători adecvaţi.

Pentru reducerea ionilor de aur (III) s-a lucrat cu hidrazină [13], care s-a dovedit un excelent reducător, conducînd la formarea de filme înalt-reflectante de aur [14], argint [15] şi alte metale. Ionii de paladiu (II) s-au redus cu hipofosfit de sodiu, iar cei de platină (IV), cu borohidruri de sodiu [16], în toate cazurile lucrîndu-se în prezenţă de etilendiamină şi hidroxid alcalin.

Din curbele cinetice prezentate în figurile 1—3 se observă că viteza de reacţie este influenţată de variaţia concentraţiei reactanţilor. Alura curbelor atestă în toate cazurile existenţa unei perioade de inducţie, caracteristică, în general, reacţiilor autocatalitice de reducere a ionilor de metale nobile cu agenţi reducători. Perioada de inducţie este determinată de timpul necesar formării germenilor de nucleaţie ce vor cataliza în continuare procesul redox. Reacţiile sînt de ordinul I, în raport cu reactanţii, iar ordinul total al reacţiei este II.

Studiile efectuate asupra influenţei hidroxidului de potasiu şi a agentului complexant (etilendiamina), în condiţiile date, au stabilit că vitezele de reacţie se menţin constante, modificîndu-se doar perioada de inducţie, care creşte cu mărimea concentraţiei de etilendiamină.

Pe baza datelor cinetice s-au propus mecanismele de reacţie ale sistemelor studiate.

Studii privind metalizarea fibrelor poliamidice

Deşi primele lucrări referitoare la metalizarea fibrelor sintetice au apărut abia după 1969, în prezent, ţara noastră se află printre primele ţări

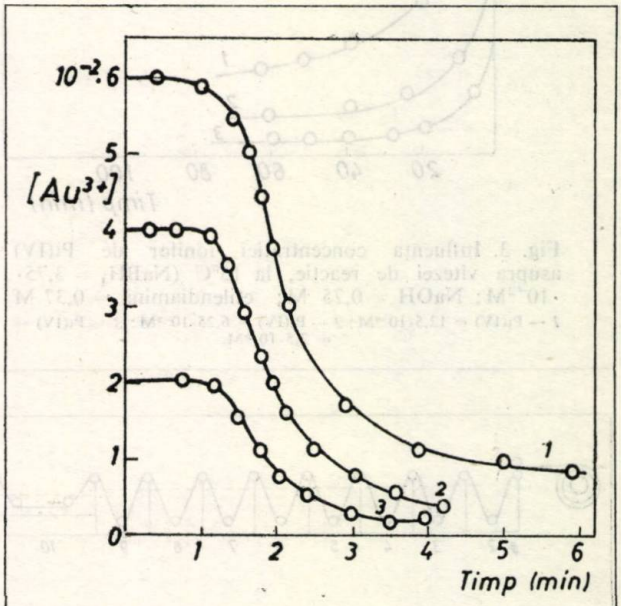


Fig. 1. Influenţa concentraţiei Au(III) asupra vitezei de reacţie, la 25°C, în mediu de KOH = $1{,}5.10^{-2}$M, etilendiamină = 5.10^{-2}M, N_2H_4 = 1,2 M:
1 —6.10^{-3}M Au^{3+}; *2*—4.10^{-3}M Au^{+3}; *3*—2.10^{-3}M Au^{3+}.

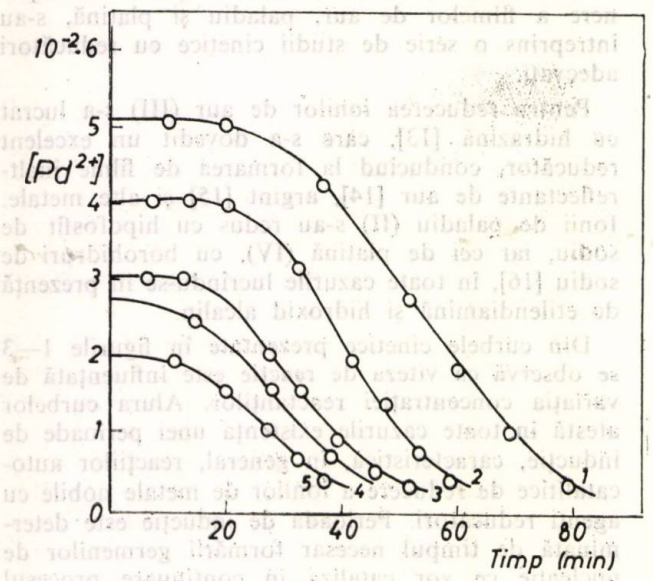


Fig. 2. Influența concentrației Pd(II) asupra vitezei de reacție, la 70°C (hipofosfit = 2,5.10^{-1} M; KOH = = 5.10^{-2}M; etilendiamină = 2.10^{-1}M):
1 — Pd(II) = 5·10^{-2}M; *2* — Pd(II) = 4·10^{-2}M; *3* — Pd(II) = = 3·10^{-2}M; *4* — Pd(II) = 2,5·10^{-2}M; *5* — Pd(II) = 2·10^{-2}M.

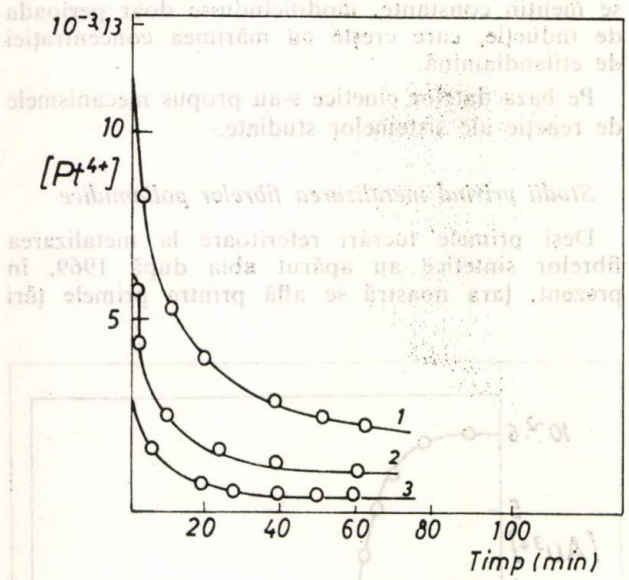


Fig. 3. Influența concentrației ionilor de Pt(IV) asupra vitezei de reacție, la 15°C (NaBH$_4$ = 3,75· ·10^{-2}M; NaOH = 0,75 M; etilendiamină = 0,37 M
1 — Pt(IV) = 12,5·10^{-3}M; *2* — Pt(IV) = 6,25·10^{-3}M; *3* — Pt(IV) = = 2,5·10^{-3}M.

din lume (Japonia, R.F.G., R.P. Polonă), care produc în mod experimental fibre sintetice metalizate.

Fazele procesului de metalizare chimică a fibrelor sînt: degresarea, asperizarea, sensibilizarea, activarea, accelerarea, cuprarea chimică, cuprarea electrochimică și nichelarea electrochimică pentru protecții anticorosive [13]. Aderența peliculei metalice pe suprafața dielectricului este condiționată de o bună degresare și o asperizare, cînd are loc formarea unei rețele de microcavități [17], în care se ancorează germenii de activator.

Elaborarea tehnologiei de metalizare a fibrelor sintetice, inițiată în cadrul Institutului de Chimie din Cluj-Napoca, a fost precedată de ample studii asupra fiecărei faze a procedeului tehnologic, cu ajutorul unei instalații originale [18], care permite urmărirea unor parametri ai procesului în ansamblu. Instalația este alcătuită (fig. 4) din 10 băi conținînd diferite soluții și o serie de băi de spălare, după fiecare fază a procesului în parte. Ele sînt traversate continuu de fibre poliamidice cu un diametru de 44 μm.

Un prim studiu [19] a urmărit stabilirea condițiilor optime de sensibilizare și activare a fibrelor poliamidice cu diametrul de 44 μm, prin tratare cu soluții, prin imersie. Sensibilizarea s-a realizat cu clorură de staniu (II), în diferite condiții, un fotopromotor pozitiv [20], iar activarea cu soluții ale sărurilor de Pd, Au, Ag, Pt și Rh [21]. Efectul de sensibilizare și activare s-a urmărit prin măsurători de rezistență electrică. Pe baza acestui studiu experimental, s-au stabilit, drept condiții optime, următoarele compoziții:

— pentru sensibilizare: 2—5% $SnCl_2 \cdot 2H_2O$; 1—4% NaCl; 0,2—0,3 NaCl, timpul de imersie 2,5—5 min, la o temperatură de 15—19°C;

— pentru activare: 1,69—6,75 10^{-2}N $PdCl_2$ în HCl, 0,01—0,4 N, timpul de imersie 2,5 min, la temperatura de 20°C.

Studiul stabilizării soluțiilor de metalizare chimică în flux continuu a fibrelor poliamidice cu diametrul de 44 μm și mai mic a condus la elaborarea unui procedeu în trei etape, utilizînd băi confecționate din oțel inoxidabil de formă dreptunghiulară. Conform acestui procedeu brevetat [22], băile sînt traversate timp de 2,5 min. de fibrele asperizate chimic, sensibilizate și activate. Soluția din prima baie se stabilizează prin metode electrochimice cunoscute, iar cele din băile II și III, prin conectarea fibrelor conductibilizate la polul negativ al unei surse de curent continuu (catod), iar pereții băilor la anod, la densități de curent de 4—6 și, respectiv, 8—10

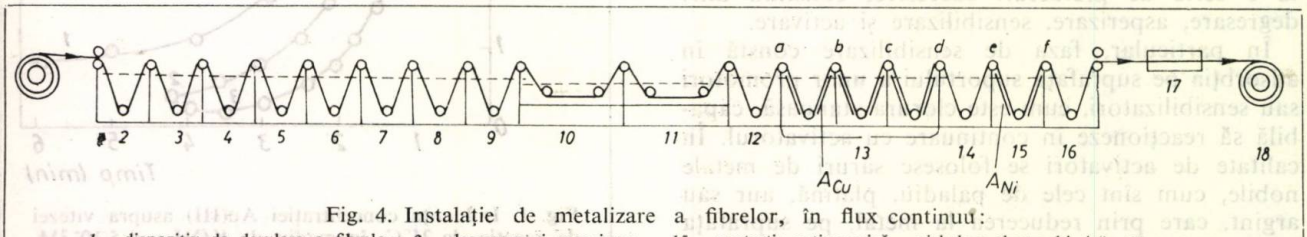


Fig. 4. Instalație de metalizare a fibrelor, în flux continuu:
1 — dispozitiv de derulare a fibrelor; *2* — degresare și asperizare chimică; *3, 5, 7, 8, 9, 12, 14, 16* — spălare; *4* — sensibilizare; *6* — activare; *10, 11* — cuprare chimică; *13* — cuprare electrochimică; *15* — protecție anticorosivă — nichelare electrochimică; *17* — uscare cu aer cald; *18* — dispozitiv de colectare a fibrelor metalizate; A_{Cu} — anozi din cupru; A_{Ni} — anozi din nichel; *a, b, c, d, e, f* — role din alamă pentru conectare catodică.

mA/dm². Procedeul înlătură depunerile de metal pe recipienții băilor, evitînd descompunerile spontane ale soluțiilor, și mărește randamentul de utilizare a soluțiilor.

Deoarece reacția de reducere a cuprului (II) cu formaldehidă din diferiți complecși, în mediu alcalin, stă la baza procesului de cuprare pe cale chimică a dielectricilor [23], o fază importantă în metalizarea fibrelor poliamidice, s-a studiat cinetica reducerii ionilor de cupru (II) din complexul cu tartrat [24]. Rezultatele obținute demonstrează că procesul este autocatalitic, reacția este de ordinul I, în raport cu fiecare reactant în parte, iar ordinul total de reacție este II. În acest proces redox, *p*H-ul soluției are un rol foarte important. Viteza de reacție crește o dată cu creșterea concentrației de KOH între 0,23 și 0,30 M, după care are loc o scădere a acesteia. Ea este direct proporțională cu concentrația de paladiu depus pe fibră (10^{-4}g Pd/dm² fibră) ca activant. Fiind termodinamic instabile, soluțiile de cuprare chimică se stabilizează prin barbotare cu oxigen din aer sau adaos de polietilenglicol. Compoziția optimă este: Cu(II) = $6{,}4 \cdot 10^{-2}$M; CH_2O = 0,28 M; KOH = 0,78 M, tartrat de Na și K = 0,14 M; T = 30°C.

Procesele fizico-chimice care au loc în timpul prelucrării fibrelor s-au pus în evidență prin microscopie electronică cu baleiaj și spectroscopie de raze X. Cantitățile de substanță adsorbite la suprafața fibrelor s-au determinat prin activare cu neutroni. Cantitatea de sensibilizator (Sn^{2+}) adsorbită este de 1,54 mg/dm²; iar cea de activator (Pb), de 0,113 mg/dm² fibră [25].

Aceste cercetări și-au găsit aplicații în realizarea conductorilor electrici pentru curenți de înaltă frecvență, cu efecte economice remarcabile, reducînd consumul de cupru cu peste 85%. De asemenea, se pot folosi la confecționarea costumelor de protecție anticalorică, antiradiații, a covoarelor antistatice, la realizarea cordoanelor telefonice cu consum redus de cupru (peste 65%), a cablurilor coaxiale, catalizatorilor etc.

Unele sortimente de fibre poliamidice și analoage metalizate se obțin în cadrul activității de microproducție a pilotului Institutului de Chimie din Cluj-Napoca.

Recent, s-a elaborat un nou procedeu [26] pentru metalizarea materialelor plastice de tip ABS (acrilonitrilbutadienstiren), din care se confecționează piese pentru industria electronică, industria construcțiilor de autovehicule, instalații sanitare etc.

3. Filme de metale comune și filme semiconductoare aplicate pe sticlă

Geamurile termoreflectante obținute prin aplicarea pe suprafața sticlei a unui film conductor sau semiconductor au devenit un produs tot mai solicitat, atît pe piața internă, cît și pe cea externă, datorită efectului economic privind reducerea consumului energetic atît la încălzirea, cît și la răcirea spațiilor de lucru și a locuințelor. Acest interes a crescut mult în condițiile cînd arhitectura modernă folosește suprafețe întinse de sticlă, material care, în afara avantajelor incontestabile, duce la mari pierderi de căldură în timpul iernii și la o încălzire execsivă în timpul verii.

Se apreciază că, pe plan mondial, 25% din energia totală produsă se cheltuiește pentru încălzirea și răcirea locuințelor [27].

Aceste considerente au determinat ca Institutul de Chimie din Cluj-Napoca să desfășoare cercetări sistematice de obținere a geamurilor termoreflectante peliculizate cu filme metalice și semiconductoare, cu ajutorul unor instalații experimentale originale.

Geamuri termoreflectante peliculizate cu filme de metale comune

Depunerea pe geamul obișnuit a unui film metalic submicronic conferă acestuia proprietăți noi, în sensul că transmite 30—50% din radiațiile vizibile și reflectă 50—60% din radiațiile în IR [28—30].

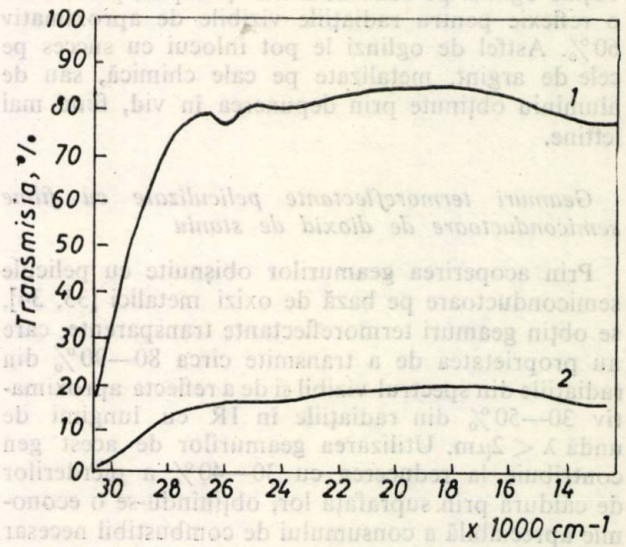


Fig. 5. Spectrul de transmisie în vizibil al geamului peliculizat comparativ cu cel nepeliculizat:
1 — geam nepeliculizat (clasic); *2* — geam peliculizat.

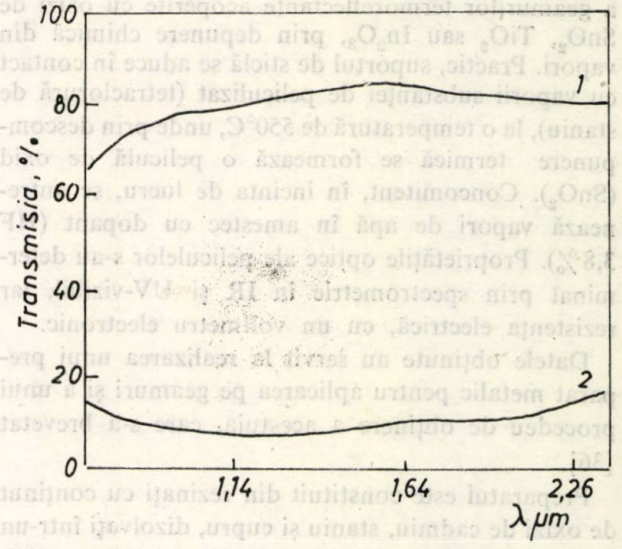


Fig. 6. Spectrul de transmisie în IR al geamului peliculizat comparativ cu cel nepeliculizat:
1 — geam nepeliculizat; *2* — geam peliculizat.

Pe baza experienţei cîştigate şi a unor studii de laborator [31], s-a elaborat şi brevetat un procedeu original [32] de depunere pe cale chimică a unui strat submicronic de nichel. Procedeul este întrucîtva similar cu cel descris la metalizarea fibrelor poliamidice, însă compoziţia activatorului utilizat constă dintr-o soluţie coloidală de paladiu. Aceasta a fost studiată prin microscopie electronică, stabilindu-se mărimea (0,03 μm), forma particulelor de paladiu (hexagonală), precum şi distribuţia lor uniformă pe suport. Studiile spectroscopice efectuate pe filmul de nichel depus [31] au indicat o transmisie în vizibil şi IR, pentru filmul cu o grosime de circa 850 Å, de 25% (fig. 5 şi 6), iar reflexia în IR, în jur de 50—60% (fig. 7).

Geamurile peliculizate astfel obţinute se utilizează la turnurile de control ale aeroporturilor, la centrale telefonice, hale industriale etc., în vederea evitării încălzirii excesive vara. Pe acelaşi principiu, se pot obţine oglinzi pe bază de nichel şi cupru, prezentînd o reflexie pentru radiaţiile vizibile de aproximativ 60%. Astfel de oglinzi le pot înlocui cu succes pe cele de argint, metalizate pe cale chimică, sau de aluminiu obţinute prin depunerea în vid, fiind mai ieftine.

Geamuri termoreflectante peliculizate cu filme semiconductoare de dioxid de staniu

Prin acoperirea geamurilor obişnuite cu pelicule semiconductoare pe bază de oxizi metalici [33, 34], se obţin geamuri termoreflectante transparente, care au proprietatea de a transmite circa 80—90% din radiaţiile din spectrul vizibil şi de a reflecta aproximativ 30—50% din radiaţiile în IR cu lungimi de undă $\lambda < 2\mu m$. Utilizarea geamurilor de acest gen contribuie la reducerea cu 30—40% a pierderilor de căldură prin suprafaţa lor, obţinîndu-se o economie apreciabilă a consumului de combustibil necesar încălzirii clădirilor.

Extinderea şi diversificarea cercetărilor şi în acest domeniu au început cu un studiu [35] de obţinere a geamurilor termoreflectante acoperite cu oxizi de SnO_2, TiO_2 sau In_2O_3, prin depunere chimică din vapori. Practic, suportul de sticlă se aduce în contact cu vaporii substanţei de peliculizat (tetraclorură de staniu), la o temperatură de 550°C, unde prin descompunere termică se formează o peliculă de oxid (SnO_2). Concomitent, în incinta de lucru, se antrenează vapori de apă în amestec cu dopant (HF 3,8%). Proprietăţile optice ale peliculelor s-au determinat prin spectrometrie în IR şi UV-vizibil, iar rezistenţa electrică, cu un voltmetru electronic.

Datele obţinute au servit la realizarea unui preparat metalic pentru aplicarea pe geamuri şi a unui procedeu de obţinere a acestuia, care s-a brevetat [36].

Preparatul este constituit din rezinaţi cu conţinut de oxizi de cadmiu, staniu şi cupru, dizolvaţi într-un amestec de solvenţi pe bază de ciclohexanonă. Compoziţii cu 6,25% CdO, 3,7% SnO_2, 0,05% CuO şi circa 36% solvent generează pelicule transparente,

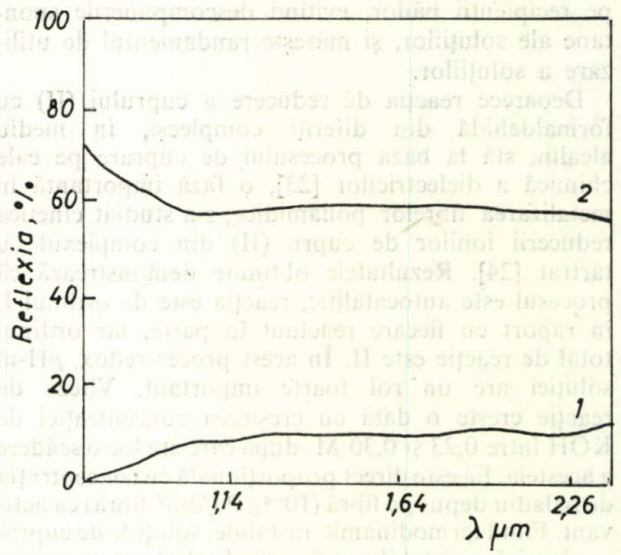


Fig. 7. Spectrul de reflexie în IR al geamului peliculizat comparativ cu cel nepeliculizat:
1 — geam nepeliculizat; *2* — geam peliculizat.

reflectoare de căldură şi cu aderenţă îmbunătăţită. Preparatul se aplică pe geam, prin pulverizare la o presiune de 1,5—2 atm, după care se arde în cuptor-tunel la 500°C, în atmosferă oxidantă. Se obţine o peliculă transparentă şi reflectoare de căldură. Procedeul prezintă avantajul că este simplu, uşor de realizat, foloseşte materii prime uşor accesibile, iar temperatura de lucru nu depăşeşte 500°C. Aceste geamuri, datorită proprietăţilor lor optice selective, reduc cu aproximativ 30% pierderile de căldură din încăperi, prin suprafaţa lor şi permit o transmisie de aproximativ 80% a radiaţiilor în vizibil. Ele pot fi aplicate la construcţii civile şi industriale, construcţii de sere, ecrane de protecţie anticalorice, vizoare pentru cuptoare industriale, realizarea echipamentelor de captare a energiei solare etc.

Se apreciază că, prin generalizarea aplicării geamurilor termoreflectante la scară naţională, se vor putea obţine economii de combustibil de circa 25 t/1000 apartamente/30 zile.

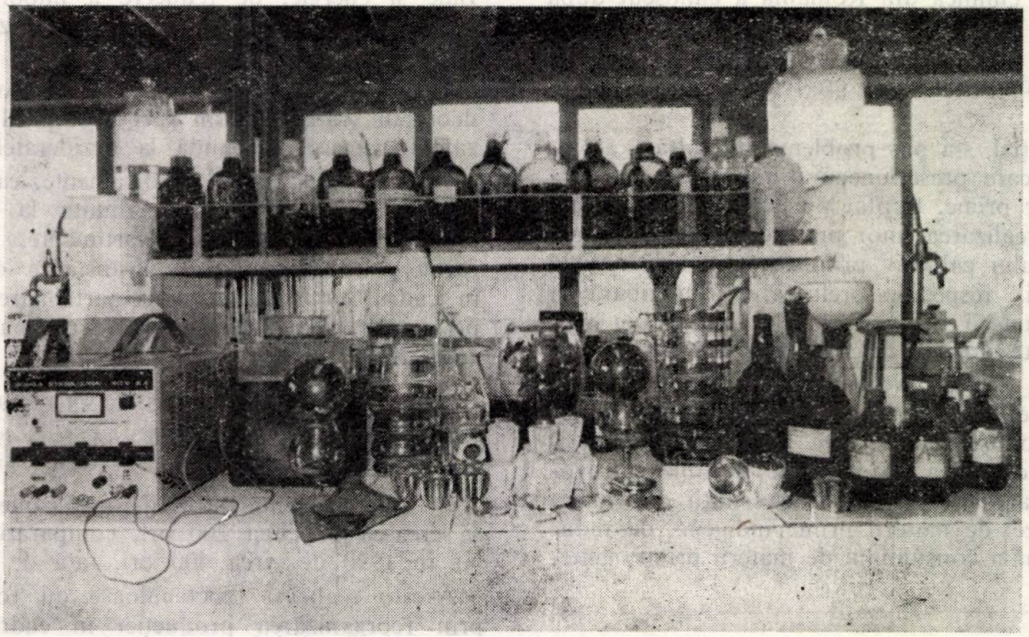
Pînă în prezent, produsele pe bază de filme metalice şi semiconductoare obţinute în piloţii Institutului de Chimie din Cluj-Napoca, au contribuit la reducerea importurilor, a consumurilor de energie şi de metale neferoase.

Interesul specialiştilor şi nevoile crescînde ale economiei naţionale în producerea de materiale dielectrice metalizate au impulsionat dezvoltarea şi diversificarea considerabilă a cercetărilor în acest domeniu şi urgentarea construirii unui pilot productiv de mare capacitate pentru fibrele poliamidice.

Viitorul oferă perspective de nebănuit cercetărilor în acest domeniu, extrem de important şi de pasionant, cu implicaţii incalculabile pentru ştiinţa, tehnica şi economia naţională.

Bibliografie

1. SPÎNULESCU, I., Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora. Ed. Științifică, București, 1975.
2. FERNANDEZ, ARROYO, G., Bol. Soc. Espanda Ceram. y Vidrio, **14**, nr. 2, 1975, p. 145
3. POP, I., Teză de doctorat, Facultatea de Tehnologie Chimică, Universitatea „Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca, 1981.
4. MARCU, GH., POP, I., Brevet R.S.R., nr. 59653, 1975.
5. PRIHODA, E., PRIHODA, M., Brevet R.S.C. nr. 98797, 1961.
6. RIPAN, R., POP, GH., Brevet R.S.R., nr. 55816, 1970.
7. MARCU, GH., Certificat de inovator, nr. 26043, 1955.
8. MARCU, GH., POP, GH. POP, I., NAȘCU, C., Brevet R.S.R., nr. 68822, 1978.
9. POP, GH., Teză de doctorat, Facultatea de Chimie, Universitatea „Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca, 1977.
10. RIPAN, R., POP, GH., Brevete R.S.R., nr. 49838, 1969; nr. 52249, 1969.
11. MARCU, GH., TODORUȚ, I., BOTAR, AL., CRISTEA, A., Brevete R.S.R., nr. 57285, 1973; nr. 59477, 1975.
12. NAȘCU, CRISTINA, Teză de doctorat, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca, 1983.
13. MARCU, GH., POP, I., Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **25**, nr. 1, 1980, p. 41—45.
14. FLECHON, J., DREXLER, J. P., Comptes. rend. Ser. C., **275**, 1972, p. 713.
15. LEVY, D. J., Brevet Franța, nr. 1399847, 1965.
16. MARCU, GH., NAȘCU, CR., Rev. Roumaine Chem. (sub tipar).
17. HEYMANN, K., RIEDEL, W., WALDT, G., Angew. Chem, **82**, 1970, p. 412.
18. MARCU, GH., POP, I., DRÎMBĂREANU, T., POP, GH., NAȘCU, CR., CRUCEAN, M., ȘCHIOPU, S., IRIMIEȘ, A., Brevet R.S.R., nr. 75912, 1980.
20. ANTHONY DE ANGELO, M., Brevet S.U.A., nr. 3562005; 1968.
21. VESKELIS, A., Elektrokhymiya, **14**, 1978, p. 1770.
22. MARCU, GH., POP, GH., POP, I., NAȘCU, CR., BACIU, R., POP, M., LUNGU., M, IEPURE, A., Brevet R.S.R., nr. 77797, 1981.
23. BAGDACH, S. Powloki Ochr., **2**, 1974. p. 25.
24. MARCU, GH., POP, I., „Contribuții științifice în chimie," U.T.C. Comitetul județean Cluj„ Comisia de creație tehnico-științifică, 1983, p. 21—23.
25. MARCU, GH., PETRESCU, N., POP, I., POP, GH., NAȘCU, CR., DRÎMBĂREANU, T., REGHINI, D., Lucrările Simpozionului „Producerea, transportul, distribuția și utilizarea națională a energiei, Suceava, 12—13 noiemb. 1982.
26. MARCU, GH., POP, GH., IONESCU, M., PALAMARIUC, A., POP, I., NAȘCU, CR., PUȘCAȘ, R., Lucrare nepublicată.
27. HAAKE, G., Brevet S.U.A., nr. 3998752, 1976.
28. MILLER, R. G., CAVITT, R. L., Brevet S.U.A., nr. 3671291, 1972.
29. MILLER, R. G., Brevet S.U.A., nr. 3672939, 1972.
30. MILLER, R. G., GREENBERG, CH. B., CRISSMAN, R. G., Brevet R.F.G. nr. 2136348, 1972.
31. MARCU, GH., NAȘCU, CR., MICLEA, V., BRATU, I., Educație, economie, energie, vol. II, U.T.C., Comitetul județean Cluj. Clubul tinerilor energeticieni, 1982, p. 68—70
32. MARCU, GH., NAȘCU, CR., MICLEA, V., POP, GH., POP, I., MOLDOVAN, M., Brevet R.S.R., nr. 83953, 1984.
33. GOTTFREID HAARKE, Brevet S.U.A., nr. 3999752, 1976.
34. * * * Brevet Anglia, nr. 1517341, 1978.
35. MARCU, GH., POP, GH., NAȘCU, CR., POP, I., MOLDOVAN, M., PUȘCAȘ, R. „Educație, economie, energie" vol. II, U.T.C., Comitetul județean Cluj. Clubul tinerilor energeticieni, 1982, p. 67—68.
36. MARCU, GH., POP, GH., NAȘCU, CR., POP, I., LUDUȘAN, M., PELEA, S., IEPURE, V., PUIA, I., SOAITĂ, M. E., Brevet R.S.R., nr. 77822, 1981.



Institutul de Chimie, Cluj-Napoca. Aspect dintr-un laborator de metalizare.

ELENA DUMITRESCU

Realizări obținute în domeniile de activitate ale Centralei Industriale de Medicamente, Cosmetice, Coloranți și Lacuri

C.Z.: 615.7: 668.58: 668.8

Se face un scurt istoric al dezvoltării producției în cadrul Centralei Industriale de Medicamente, Coloranți, Cosmetice și Lacuri, menționîndu-se, în special, realizările obținute după 1965 și se evidențiază activitatea depusă pentru asimilarea și înlocuirea unor materii prime din import, pentru ridicarea calității și prestigiului produselor realizate. Produsele obținute în sectoarele productive sînt rodul activității specialiștilor români din cercetare, proiectare, producție și învățămînt.

A brief review of production development within the Industrial Central for Drugs, Dyestuffs, Cosmetics and Lacquers is made with special emphasis on the progress made after 1965, due to the omologation and replacement of some imported raw materials and to the permanent increase of products quality and prestige. The products manufactured in the units of the Central are the result of the activity of the Romanian specialists carried out in research, design, production and training.

В работе представлено развитие различных областей производства в рамках Промышленного Объединения Медикаментов, Красок, Косметических продуктов и Лаков, особенно после 1965 года и указываются усилия по освоению и замене импортного сырья, качеству и престижу получаемых продуктов. Реализуемые в этих областях продукты являются плодом деятельности румынских специалистов из исследовательских и проектных организаций, производства их сети образования.

Industria chimică din România a cunoscut după anul 1948 ritmuri spectaculoase de dezvoltare, marcînd în cadrul dezvoltării industriei, în general, ritmuri medii anuale de creștere dintre cele mai înalte.

Dacă, inițial, s-a pus problema dezvoltării acelor subramuri care presupuneau o prelucrare primară a materiilor prime, treptat s-a impus ca necesitate nu numai realizarea unor producții mari ci și realizarea saltului calitativ prin creșterea substanțială a eficienței, respectiv prelucrarea superioară a bazei de materii prime, prin dezvoltarea cu precădere a sintezelor fine cu grad mare de complexitate.

Totodată, industria chimică a trebuit să țină ritmul cu cerințele privind ridicarea nivelului calitativ al produselor, creșterea nivelului de trai al populației, creșterea gradului de urbanizare, evoluția stimulativă a cererii, a necesității de valorificare a bazei de materii prime indigene, de reducere continuă a consumului de materii prime, materiale și energie, de reducere a importului și de încadrare în mod corespunzător în diviziunea internațională a muncii.

În acest context, centralei i-au revenit sarcini deosebite, întrucît, prin specificul producției realizate, poate să răspundă la dezideratele amintite.

Astfel, industria de medicamente, care, imediat după 23 August 1944 se limita la producerea unui număr restrîns de sortimente, în special forme galenice, realizate cu substanțe din import, în cadrul unor laboratoare particulare dispersate pe întreg teritoriul țării, a cunoscut, mai ales după anul 1965, o dezvoltare impetuoasă, și anume:

1950	1955	1960	1965	1970	1975	1980
100	3,8 ori	9,1 ori	24,7 ori	42,2 ori	79,7 ori	142,9 ori

În anul 1985 industria de medicamente trebuie să crească de circa 200 ori, comparativ cu 1950, iar în 1990 de circa 400 ori, față de același an.

Aceste realizări spectaculoase au fost posibile prin reorganizarea producției în cadrul a cinci întreprinderi cu profile de fabricație bine definite-

ELENA DUMITRESCU, director general, Centrala Industrială de Medicamente, Cosmetice, Coloranți și Lacuri — București.

care, inițial, realizau condiționări de medicamente sub formă de fiole, drajeuri, soluții de uz intern și extern, precum și un număr restrîns de sortimente de sinteză (acid acetil-salicilic, salicilat de metil, acid salicilic, fitină, gluconat de calciu, cloramină T, sulfamidă, etc.) și de produse de extracție opoterapică și vegetală.

Primul salt calitativ, realizat în cadrul industriei de medicamente, l-a constituit crearea Întreprinderii de Antibiotice — Iași, în 1955 cu începerea fabricației de penicilină.

Această producție, corelată cu necesitatea de apărare a sănătății populației, a cunoscut ritmuri susținute de dezvoltare în 1959, cu realizarea etapei a II-a de dezvoltare antibiotice streptomicină, aurociclină; în 1968, prin începerea fabricării antibioticelor de semisinteză meticilină, procainpenicilină, moldamin, lactobionat de eritromicină, solvocilin; în 1970, cu fabricarea ampicilinei, oxacilinei, cloxacilinei, griseofulvinei iar în 1972—1974 cu începerea fermentației de eritromicină bază, sinerdol, tetraciclină, oxitetraciclină, nistatin, precum și modernizarea vechilor pavilioane și realizarea unui pavilion nou de condiționare.

În felul acesta, s-au acoperit aproape integral necesitățile de produse antimicrobiene ale populației.

În paralel, s-a dezvoltat producția de biosinteză pentru biostimulatorii necesari sectorului zootehnic, ca bevitex, tetraxin, furadicil, lizină.

Pentru producția de sinteză, se remarcă cîteva etape mai importante, cum sînt anii 1957—1958, pentru actuala Întreprindere de Medicamente și Coloranți „Sintofarm" — București, care realizează un număr mare de produse noi: nicotinamida, iodisept, acid nicotinic, sulfacetamida sodică, antalcol; anul 1960, pentru Întreprinderea de Medicamente „Terapia" — Cluj-Napoca, cu începerea producției de cloramfenicol și anii 1961—1965, cînd la aceeași întreprindere, s-a pus în funcțiune o secție modernă pentru fabricarea cloramfenicolului și a hidrazidei acidului izonicotinic, precum și pavilionul de sinteză organică.

În 1963, ca o realizare deosebită este înființarea unei noi întreprinderi moderne de medicamente, Întreprinderea de Medicamente—București, cu o secție de sinteze organice pentru fabricarea vitaminei C, piramidonului și novalginei.

În perioada 1966—1970, o altă realizare importantă în domeniul sintezelor este punerea în funcțiune a noilor instalații de la Întreprinderea de Medicamente „Terapia" — Cluj-Napoca, pentru fabricarea hormonilor steroizi prin procedee de sinteză fină și deosebit de complexă, a pantotenatului de calciu, a secției de sinteze medii și fine, a acidului glutamic.

Între 1971—1975, tot la Întreprinderea de Medicamente „Terapia" din Cluj-Napoca, s-au pus în funcțiune noi capacități de sinteză pentru realizarea gluconatului de calciu, extinderea fabricării pantotenatului de calciu și cloramfenicolului, extinderea sintezelor medii și a fabricării de hormoni.

Tot în această perioadă la Întreprinderea de Medicamente — București s-a dat în funcțiune o capacitate de sinteze organice în cadrul cărora a început fabricarea a 25 de produse de sinteză, cum sînt: buclosamidul, propranololul, niclosamidul, orisulul, dimetridazolul, sulfametinul etc., protoxidul de azot, dextranul substanță și s-a extins fabricația la sulfatiazol și sulfamidă albă. La Întreprinderea de Medicamente și Coloranți „Sintofarm" — București a început fabricația de noi produse ca paracetamol, ciclamat de sodiu, meclofenoxat etc.

O altă etapă importantă a fost perioada 1980—1983, cînd s-a dezvoltat producția de gluconat de calciu și gluconolactat de calciu la Întreprinderea de Medicamente „Terapia"-Cluj-Napoca și s-a dat în funcțiune o capacitate de sinteze organice la Întreprinderea de Medicamente — București în care se obțin produse importante, ca sulfizol, sulfametoxazol etc.

În domeniul extracției opoterapice și de plante, fabricațiile au fost reunite în două unități distincte, una profilată pe extracția opoterapică și condiționarea extractelor și alta de produse din plante și soluții pentru uz intern și extern.

Pentru sectorul opoterapic, la Întreprinderea de Medicamente „Biofarm" s-a realizat, în 1954, prin construirea unei clădiri special amenajate, un grup frigorific, completat în 1956 cu un laborator de biologie cu Vivarium.

În acest sector, o a doua etapă de dezvoltare a fost realizată în 1979, prin construirea unui nou pavilion de extracte opoterapice și reorganizarea fluxurilor tehnologice la o serie de produse de mic tonaj, ca: insulină, alfa-chimotripsină, vadicreină, etc.

Prin dezvoltările realizate s-a reușit fabricarea de pulberi din glande și subproduse animale, ca, de exemplu: fell-tauri, tiroidă, triferment, hipofiză, retrohipofiză, extracte totale purificate, ca, de exemplu: extractul de ficat, extractul de placentă, extractul de hipofiză, mucopolizaharid, extractul total de ochi, hidrolizatul de creier etc., produse hormonale, ca, de exemplu: insulină, ACTH, alfa-chimotripsină, diundecilat de estradiol etc., produse enzimatice: pepsină, peptonă etc.

În domeniul produselor din plante, în anul 1955 s-a realizat dezvoltarea secțiilor de frecții; în anul 1956, s-a înființat o nouă secție pentru producerea extractelor din plante și a substanțelor pure și semipure și din acestea a tincturilor și a produselor zooveterinare.

Ca o realizare deosebită, în domeniul extractelor din plante, a fost punerea în funcțiune în anul 1974 a secției de extracte vegetale pentru realizarea numai de principii active pure și de semisinteză, ca, de exemplu: lanatozidul C, dezacetillanatozidul C, digoxina, digitoxina, acetildigitoxina, ergoton, metilergometrina, ergometrina, vincamina.

În prezent, s-a reușit ca, în capacitățile montate în urma realizării a numeroase obiective de investiții și a modernizărilor anuale, să se fabrice peste 220 de substanțe active medicamentoase, din care circa 26 antibiotice, 125 de produse de sinteză, diferența fiind produse de extracție vegetală și opoterapică.

În paralel cu dezvoltarea producției de substanțe, s-a dezvoltat și modernizat continuu producția de

forme galenice diverse, care au fost grupate în patru întreprinderi.

Saltul calitativ cel mai important a fost realizat în acest domeniu, prin punerea în funcțiune în 1967, a secției de condiționare de la Întreprinderea de Medicamente — București, în cadrul căreia se realizau peste 2 360 mil. buc./an tablete și drajeuri și peste 110 mil. fiole/an, iar în 1971 a noi capacități care au permis lărgirea bazei sortimentale, prin punerea în funcțiune a soluțiilor perfuzabile, catgut chirurgical, capsule operculate, capsule gelatinoase moi, pulberi și granule.

O altă etapă importantă în realizarea formelor de condiționare a fost darea în funcțiune, în perioada 1976—1980 la Întreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca a unei instalații moderne de condiționare cu grad înalt de mecanizare și automatizare și realizarea, în 1974, la Întreprinderea de Antibiotice-Iași a pavilionului de condiționare antibiotice sub formă de flacoane cu pulberi injectabile.

În ceea ce privește sectorul zooveterinar, practic înainte de 23 August 1944, nu se poate vorbi de o producție de medicamente și adaosuri chimice și biochimice, aceasta cunoscînd dezvoltări rapide în special după anul 1960, prin organizarea de secții de pulberi și soluții de uz veterinar, la Întreprinderea de Medicamente „Biofarm" — București, la secția Vișeu a Întreprinderii de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca, de realizare de biostimulatori prin biosinteză la Întreprinderea de Antibiotice-Iași și a diverselor produse de sinteză la Întreprinderea de Medicamente „Terapia". Cluj-Napoca și Întreprinderea de Medicamente București.

Ritmul de asimilare de produse noi medicamentoase, în ultimii 13 ani, a evoluat astfel:

1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977
39	38	59	43	19	36	38

1978	1979	1980	1981	1982	1983
20	50	31	32	17	25

Industria de produse cosmetice a cunoscut și ea o dezvoltare impetuoasă. Astfel, valoarea producției marfă a crescut în perioada 1980—1984 cu 157%.

În ultimii ani specialiștii sectorului cosmetic s-au axat pe crearea de noi produse și pe modernizarea celor existente, utilizînd materii prime indigene, care înlocuiesc importurile și conferă produselor eficiență superioară (se utilizează cu prioritate extracte din plante).

În ceea ce privește modernizarea și eliminarea importului, rezultate deosebite s-au obținut la produsele pentru îngrijirea cavității bucale, unde Întreprinderea de Produse Cosmetice „Nivea"-Brașov, a îmbunătățit toate rețetele de paste de dinți.

Întreprinderea de Produse Cosmetice „Farmec" Cluj-Napoca a înlocuit substanța activă din deodorantele corporale, cu extract din plante indigene și utilizează uleiurile eterice indigene în formulele produselor cosmetice.

Tendința actuală în industria cosmetică este aceea de a se utiliza resursele naturale ale țării noastre, prin crearea unei noi industrii de produse cosmetice, bazată pe materii prime naturale.

În această concepție nouă, vor apărea game noi de produse cosmetice, ca: Riposta — conținînd extracte din plantele Aloe și Glycyrhiza glabra (lemn dulce); Cordial — gamă de produse cosmetice pentru bărbați cu conținut de extracte din plantele Salvia officinalis și Glycyrhiza glabra; Lys — gamă de produse cosmetice pe bază de extracte de plante (Herba Lisimachia).

Industria de detergenți nou creeată a realizat primul detergent „ALBA" la Întreprinderea de Detergenți-Timișoara, în anul 1958.

Față de anul 1960, volumul de producție la detergenți a crescut de 97 ori, în 1973, iar în 1985 va crește de 134 ori.

În baza tehnologiilor cercetate de ICECHIM și a proiectelor realizate de I.I.T.P.I.C., se acoperă în prezent întregul necesar pentru nevoile populației și pentru industrie și se asigură un excedent pentru export.

Față de anul 1960, cînd se importau aproape toate materiile prime, în prezent, producția de detergenți se realizează numai cu materii prime de proveniență indigenă care din punct de vedere tehnic reprezintă un înalt grad de prelucrare a produselor petroliere, a grăsimilor și a unor materii prime minerale.

În orientarea cercetărilor din domeniul detergenților, s-au avut în vedere următoarele obiective principale:

Asimilarea de detergenți pentru diverse domenii de utilizare, și anume: detergenți pentru înmuiere, ca Trial Super; detergenți pentru spălări cu mașini automate ca Dero Automatic; detergenți pentru spălări de lenjerie fină ca Perlan și Deval Lux; detergenți pentru spălări universale a tot felul de articole din bumbac sau amestec bumbac-celofibră și fibre sintetice ca Deval universal, Eldet; detergenți pentru spălări în mașini de spălat cu cuvă ca, de exemplu, Detim.

Pentru a satisface cerințele de aprovizionare ale populației cu detergenți de calitate superioară, pentru cincinalul viitor sînt în curs lucrări care vizează completarea paletei actuale cu noi tipuri de detergenți, cum sînt: noi sortimente pentru mașini automate, pentru spălări la temperaturi joase, în scopul economisirii energiei la beneficiari, cu enzime, pentru înmuierea și prespălare, cu efecte combinate și altele.

În scopul economisirii energiei electrice și a combustibilului, de această dată la producător, au fost cercetate și se vor aplica în cincinalul viitor la Întreprinderea „Dero"-Ploiești și Întreprinderea de Detergenți-Timișoara, tehnologii de condiționare la rece.

În ceea ce privește producția de auxiliari, aceasta a crescut, pe baza investițiilor și lucrărilor de modernizare, de 35 de ori față de anul 1950, iar numărul de sortimente de la 20 la 200.

De o deosebită importanță în dezvoltarea producției de auxiliari, a avut-o colaborarea rodnică cu ICECHIM care a elaborat tehnologii noi pentru intermediarii de sinteză de bază pentru rețepturile respective, cum ar fi: alchilarea benzenului, sulfonarea achilbenzenului și alcoolilor grași, alchilarea și sulfonarea naftalinei, sulfatarea și sulfitarea uleiurilor vegetale și sintetice, polietoxilarea acizilor grași, alcoolilor, alchilfenolilor, sinteza alchilfosfaților, sinteza sulfosuccinaților, sinteza alchiloamidelor, sinteza aminelor și produselor cationice.

Dezvoltarea industriei de auxiliari este strîns legată de necesitățile industriilor de prelucrare textilă, de pielărie, de fabricare de fibre sintetice și artificiale, de celuloze și hîrtie, de îngrășăminte chimice, extractivă de petrol, de prelucrare minereuri, constructoare de mașini și metalurgică, de medicamente și cosmetică, etc.

Programul de perspectivă 1986—1990 urmărește, în continuare, realizarea de noi produse pentru domeniile enunțate și. totodată, îmbunătățirea nivelului tehnic și calitativ al produselor, pentru a le face competitive în vederea exportului.

La rîndul său industria românească modernă de lacuri și vopsele este o creație a gîndirii specialiștilor români.

Astfel, în baza cercetărilor și tehnologiilor elaborate de Centrul de Cercetări, Protecții Anticorozive, Lacuri și Vopsele din cadrul ICECHIM și a proiectelor elaborate de I.I T.P.I.C., s-au realizat cele două unități puternice: Întreprinderea de Lacuri și Vopsele „Policolor"-București și Întreprinderea de Lacuri și Vopsele „Azur"-Timișoara, dotate cu utilaje și aparatură modernă, care acoperă practic necesitățile tuturor consumatorilor interni și externi cu produse peliculogene.

În aceste unități se realizează produsele de bază (grunduri, vopsele intermediare, lacuri, emailuri, diluanți, cerneluri de tipar, rășini sintetice) pentru următoarele ramuri consumatoare: industria constructoare de mașini, industria navală, industria aeronautică, industria electrotehnică, electronică și de mașini-unelte, industria mobilei, industria poligrafică, industria ambalajelor alimentare și altele.

Produsele care se realizează sînt la nivelul calitativ al celor de pe piața mondială, satisfăcînd în totalitate exigențele consumatorilor interni și externi.

Obiectivele principale care au stat și stau în atenția cercetătorilor, reflectă tendințele care se manifestă în această direcție pe piața mondială și care au în vedere următoarele:

— realizarea de sortimente calitativ superioare pe bază de rășini sintetice — în vederea reducerii consumului de uleiuri vegetale;

— folosirea de produse pe bază de rășini sintetice solubile în apă sau de dispersii apoase, în vederea reducerii consumului de solvenți;

— extinderea sortimentelor de vopsele aplicabile în strat gros și cu conținut ridicat în substanțe solide, în vederea reducerii manoperei la beneficiar și a diminuării pierderilor de solvenți la aplicare;

— extinderea produselor cu întărire catalitică la rece, în vederea reducerii consumului de energie la beneficiari;

— asimilarea în țară de sortimente noi cu calități superioare, pe bază de materii prime sintetice din țară, care să înlocuiască, în cît mai mare măsură, materiile prime din import. În acest cadru, un aport deosebit va aduce sectorul de sinteză fină prin asigurarea unei game largi de coloranți și pigmenți necesari industriei de lacuri și vopsele.

Producția coloranților și pigmenților organici. una dintre cele mai complexe ramuri ale industriei organice de sinteză, caracterizată printr-un număr mare de faze tehnologice prin care materiile prime de bază ca benzen, toluen, sînt transformate prin multiple operații chimice în produse intermediare, iar în final în coloranți, este la rîndul său rodul activității creatoare a cercetătorilor din țara noastră.

Coloranții au o largă gamă de aplicații industriale intervenind în fazele de finisare a diverselor industrii consumatoare. Principalii consumatori sînt: industria textilă și pielărie, industria chimică (fire și fibre chimice artificiale, materiale plastice, cauciuc, lacuri, vopsele, cerneluri), industria hîrtiei, lemnului, etc.

După trecerea principalelor mijloace de producție în proprietatea statului, treptat, sortimentele de coloranți, au fost extinse prin introducerea în fabricație a unor coloranți direcți pentru bumbac și fibre celulozice și a unor coloranți acizi pentru lînă.

Creșterea vertiginoasă a producției firelor și fibrelor sintetice în țara noastră, începînd cu anul 1965, precum și schimbările intervenite în tehnologiile de aplicare a coloranților în industria textilă, au ridicat noi probleme și implicit sarcini noi pentru industria de coloranți organici. Astfel, s-a impus sporirea continuă, a volumului de producție corelat cu producția firelor și fibrelor sintetice, precum și diversificarea pe mărci a claselor de coloranți noi: de cadă, destinați vopsirii cu rezistențe superioare a bumbacului; de dispersie, pentru vopsirea fibrelor poliesterice și poliamidice; bazici speciali, pentru vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice; pigmenți, pentru vopsirea viscozei în masă; pigmenți pentru imprimare textilă, coloranți pentru vopsirea amestecului de fibre naturale și sintetice, albitori optici pentru textile, detergenți și hîrtie, etc.

Dacă se ia anul 1960 ca an de bază, rezultă că dezvoltarea industriei de coloranți are ca punct de pornire anul 1965 și a cunoscut în următorii 20 de ani un procent de creștere superior multor ramuri industriale astfel:

1960	1965	1970	1975	1980
100	1,6 ori	2,6 ori	4,9 ori	7 ori

În anul 1985 urmează să se obțină o creștere a producției de coloranți de 8,7 ori, iar prin dezvoltările preconizate pentru perioada 1986—1990, să se realizeze la nivelul anului 1990 o producție de

14 ori mai mare față de același an de referință 1960.

Producția de coloranți și pigmenți organici s-a realizat pînă în acest an în cea mai mare parte prin dezvoltarea platformei Întreprinderii de Coloranți „Colorom" Codlea (circa 85% din producția la nivelul anului 1980), cît și prin reorganizarea instalațiilor pentru coloranți de la Întreprinderea de Medicamente și Coloranți „Sintofarm"-București.

Totodată, s-au creat premisele pentru deschiderea unei platforme noi la Combinatul Chimic-Giurgiu, care să asigure dezvoltările ulterioare atît pentru coloranți și pigmenți organici, cît și pentru asigurarea intermediarilor organici absolut necesari realizării producției de coloranți, într-o gamă largă de produse, pe instalații universale, la capacități rentabile, care pot să răspundă modificărilor ce intervin inerent în paleta coloranților organici, dictate de diversificarea continuă a domeniilor de utilizare, de perfecționarea tehnologiilor de aplicare la consumatori, de modă etc.

Posibilitățile de export pentru coloranții și pigmenții organici indigeni, avînd în vedere deficitul actual și de perspectivă pe plan mondial pentru produsele de valorificare superioară a unor materii prime organice de bază, se prelimină a fi în continuă creștere. Astfel, prin actualele prevederi de dezvoltare pentru perioada 1986—1990, se prelimină a se realiza în 1990 o pondere a exportului în producția totală de circa 40%.

Prin prevederile de dezvoltare pentru perioada următoare pe capacitățile ce se vor realiza, cît și pe capacitățile ce se vor pune în funcțiune în acest an pe noua platformă de coloranți și intermediari organici la Combinatul Chimic-Giurgiu, se prelimină ca la nivelul anului 1990, circa 45% din producția de coloranți să fie realizată pe capacități noi.

Capacitățile ce se vor realiza vor permite completarea gamei de coloranți cu produse noi cu valoare de întrebuințare și nivel calitativ ridicat, inclusiv intermediari organici de mare complexitate tehnologică, fapt ce va conduce la creșterea gradului de valorificare a materiilor prime.

Se poate afirma cu mîndrie că sectoarele de activitate ale Centralei Industriale de Medicamente, Cosmetice, Coloranți și Lacuri au cunoscut după anul 1965 o creștere impetuoasă. Această dezvoltare, izvorîtă din necesitatea asigurării unor bunuri de larg consum, cît și pentru satisfacerea nevoilor unor ramuri ale economiei naționale, este în cea mai mare parte rodul gîndirii creatoare a specialiștilor din unitățile de cercetare și proiectare ale Institutului Central de Chimie, ale oamenilor muncii din industrie și învățămînt.

Activitatea de cercetare pentru perioada 1986—1990, ca și în actualul cincinal, se va axa pe realizarea de sortimente moderne de coloranți, cu domenii largi de aplicare, ca, de exemplu, coloranți și pigmenți organici pentru industria de pielărie, pentru industria textilă, industria de lacuri și vopsele, materiale plastice, industria cosmetică etc.

Direcțiile de cercetare și dezvoltare se aliniază pentru acest sector la tendințele pe plan mondial, corelat cu ponderea sectoarelor consumatoare din țară.

Concomitent cu dezvoltarea industriei de coloranți și pigmenți organici, ținînd seama că dispunem de rezerve însemnate de materii prime, se va dezvolta în continuare producția de intermediari organici pentru coloranți, ceea ce va permite ca după 1990 să se asigure integral nevoile proprii în acest sector.

recenzii

S. TĂNĂSESCU, D. I. MARCHIDAN: **Pile cu electrolit solid.** Ed. Științifică și Enciclopedică, 1983, 81 pag.

Volumul prezintă un domeniu de cercetare pe cît de nou, pe atît de important prin implicațiile sale practice, domeniu care nu poate fi definit decît prin două aspecte inseparabile: teoria și aplicațiile electroliților solizi. Lucrarea are o structură rațională, practică, eșalonată într-o parte teoretică, urmată de una experimentală și aplicativă.

În partea teoretică, se definește electrolitul solid, prezentînd caracteristicile structurale și clasificarea electroliților solizi, pe structură și tipuri și o selecție a electroliților solizi mai frecvent folosiți. Tot în această parte, se face prezentarea electrozilor — specificînd caracteristicile acestora — pe tipuri, determinate după modul în care se stabilește echilibrul la contactul electrod-electrolit.

Partea experimentală cuprinde enumerarea condițiilor care asigură sensibilitatea metodelor de măsurare a forței electromotoare (FEM) a pilelor cu electrolit solid și a modului de asigurare a acestor condiții. Sînt prezentate erorile experimentale ce pot apare și recomandările respective pentru evitarea fenomenelor care le pot genera. Exemplele multiple privind aplicațiile pilelor cu electrolit solid, bine alese și documentat prezentate, grupate pe cele două mari domenii, cvasiclasice, studii termodinamice la temperaturi ridicate și studii cinetice, permite asimilarea noțiunilor și furnizează elemente pentru determinările posibile cu această metodă. De asemenea, și noile domenii, care se lărgesc din ce în ce mai mult pînă în electronică și inginerie chimică, asigură electroliților solizi utilizări foarte variate. Și această parte este prezentată atît teoretic cît și cu date practice, astfel că trezește interesul cititorilor.

Pentru a sublinia importanța pe care o are domeniul prezentat, în rezolvarea unor probleme prioritare ale dezvoltării tehnologice și progresului tehnic, ar trebui amintite cîteva capitole: Sensori electrochimici cu electroliți solizi utilizați la controlul compoziției atmosferei în timpul proceselor industriale; Controlul poluării apei; Măsurarea cantității de oxigen dizolvat în metale topite; Sensori electrochimici cu electrolit solid, utilizați în cercetări petrologice; Pile de combustie și baterii cu electroliți solizi; Obținerea hidrogenului; Dispozitive pentru circuite electronice etc.

În încheiere, lucrarea prezintă concluziile legate de perspectivele de dezvoltare și utilizare a pilelor cu electrolit solid. Datorită aspectelor economice pe care le prezintă procedeele amintite, pot fi considerate, de pe acum, nu numai competitive cu metodele convenționale, dar chiar superioare acestora, în multe privințe. Avînd în vedere domeniile multiple în care electroliții solizi își pot găsi o aplicabilitate directă, lucrarea poate fi consultată de specialiști din diferite domenii, fiind, în aceeași măsură, utilă și accesibilă.

G.D.

GRIGORE VÂRTEJ

Realizări și perspective în producția chimică a Centralei Industriale Rîmnicu-Vîlcea

C.Z:. 66

Se prezintă dezvoltarea rapidă a Centralei Industriale Rm. Vîlcea, în cadrul dezvoltării generale a industriei chimice. Sînt prezentate o serie de aspecte, ca: dinamica valorii producției industriale, productivitatea muncii, dinamica producției industriale, pe categorii de produse, diversificarea sortimentelor, modernizarea tehnologiilor și instalațiilor, dinamica investiției și scăderea cheltuielilor materiale și a consumurilor energetice, realizarea sarcinilor la export. Sînt amintite cîteva obiective de importanță deosebită, care se vor realiza în cincinalul următor, precum și unitățile din cadrul Institutului Central de Chimie, care au colaborat, cu rezultate concrete și de mare eficiență, la promovarea progresului tehnic și aplicarea tehnologiilor românești.

The rapid development of the Industrial Central Rm. Vîlcea is presented within the frame of the general development of the chemical industry. Such aspects are approached as: dynamics of the value of industrial production, working efficiency, dynamics of industrial production, by classes of products, diversification of products range, modernizing of technologies and equipments, dynamics of investments, decrease of material expenses and of the energetic consumptions and meeting of export targets.

Анализируется бурное развитие Промышленного Объединения Рымнику-Вылча как часть общего развития химической промышленности. Представлен ряд аспектов, таких как: динамика валовой продукции; производительность труда; расширение марочного ассортимента; модернизация технологий и установок; динамика капитальных вложений; уменьшение материальных затрат и энергетических расходов: выполнение заданий на экпорт. Упоминаются некоторые объективы особой важности, которые будут осуществлены в следующей пятилетке, а также исследовательские организации Центрального Института Химии, которые сотрудничали с конкретными результатами большой эффективности для внедрения технического прогресса и румынских технологий.

Dezvoltarea accelerată a industriei chimice în Republica Socialistă România se încadrează armonios în dinamica de dezvoltare a industriei în general și se desfășoară sub conducerea și sprijinul direct al tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului, care a dat indicații deosebit de prețioase și a trasat sarcini mobilizatoare cu privire la direcțiile principale, nivelurile, ritmurile, diversificarea și creșterea calitativă a activității din industria chimică.

Strategia politicii de dezvoltare a industriei chimice în cincinalul 1981—1985 prevede trecerea la o nouă calitate, diversificarea gamei de produse solicitate de economia națională și la export, realizarea unor consumuri specifice de materii prime, materiale, energie și combustibil comparabile cu cele mai bune realizări obținute pe plan mondial, introducerea unor tehnologii moderne și perfecționarea tehnologiilor de fabricație existente, în vederea creșterii gradului de valorificare a materiilor prime și materialelor, creșterii productivității muncii și îmbunătățirii condițiilor de muncă.

Sarcinile trasate de secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, la consfătuirile de lucru și analizele activității din chimie, cu prilejul vizitelor de lucru în unități industriale și de

GRIGORE VÎRTEJ, director, Centrala Industrială — Rîmnicu-Vîlcea.

cercetare, au mobilizat toţi oamenii muncii din unităţile centralei pentru utilizarea eficientă şi calitativ superioară a mijloacelor materiale şi financiare, în vederea creşterii eficienţei producţiei, investiţiilor şi exportului.

Ca urmare a ajutorului permanent primit din partea conducerii de partid şi de stat, a conducerii ministerului, prin acordarea unui volum important de fonduri de investiţii şi de tehnică nouă, Centrala Industrială Rîmnicu-Vîlcea a obţinut rezultate deosebite. În cincinalul 1981—1985 centrala a beneficiat de fonduri de investiţii mai mari de 2,8 ori faţă de cincinalul 1976—1980, fiind prevăzut să se realizeze un număr de 67 de obiective, amplasate în toate unităţile centralei.

Direcţiile principale spre care au fost orientate investiţiile alocate au fost:

— realizarea de noi obiective industriale în vederea obţinerii de noi produse chimice, ca, de exemplu: instalaţia de epiclorhidrină, instalaţia de coloranţi şi intermediari la Combinatul Chimic—Giurgiu, instalaţia de alchilenamine la Combinatul Chimic—Rîmnicu-Vîlcea, instalaţia de acid fluorhidric şi criolită, instalaţia de acid formic şi oxalic la Combinatul Chimic—Tîrnăveni, instalaţiile de rodanură de potasiu şi Trilon B la Întreprinderea Chimică—Turda, instalaţia de site moleculare la Combinatul de Produse Sodice—Govora ş.a.;

— modernizarea unor tehnologii de fabricaţie în vederea reducerii consumurilor specifice de materii prime, materiale, energie şi combustibil şi recuperării unor materiale refolosibile, dintre care se amintesc: închiderea cuptorului nr. 4 de carbid, dotarea cuptoarelor de carbid cu electrozi cavi, perfecţionarea tehnologiei de obţinere a bicromatului de sodiu, înlocuirea compresoarelor cu piston cu turbocompresoare în uzinele de sodă calcinată ş.a.;

— recuperarea unor resurse energetice secundare, în vederea reducerii consumurilor energetice, ca, de exemplu: recuperarea căldurii gazelor de la bateriile de topire sodă caustică, utilizarea, la producerea aburului, a gazelor bogate în oxid de carbon de la cuptoarele de carbid, recuperarea hidrogenului excedentar de la instalaţiile de electroliză şi utilizarea la centrala termică ş.a.;

— asimilarea de noi produse, în vederea reducerii importului, pe instalaţiile existente sau prin realizarea de instalaţii experimental-productive.

Ca urmare a realizării acestor obiective de investiţii, a măsurilor de modernizare a unor instalaţii pe fonduri de producţie şi de tehnică nouă, a mobilizării colectivelor de oameni ai muncii în acţiunea de creaţie tehnico-ştiinţifică de masă, unităţile centralei au reuşit să îmbunătăţească, an de an, indicatorii tehnico-economici, să mărească numărul de produse asimilate şi să contribuie, în felul acesta, la dezvoltarea impetuoasă a economiei naţionale.

Dacă se compară anul 1984 cu anul 1965, anul cînd la conducerea partidului nostru a fost ales tovarăşul Nicolae Ceauşescu, ne putem da seama de creşterea şi îmbunătăţirea indicatorilor tehnico-economici ai centralei. Astfel, producţia industrială a crescut de 6,34 ori, exportul a crescut de 6,12 ori, productivitatea muncii a crescut de 2,8 ori (fig. 1), iar cheltuielile de producţie la 1000 lei producţie-marfă s-au redus cu circa 180 lei. De asemenea, numărul de produse fabricate în instalaţiile tehnologice a crescut de la 75, în 1965, la 138, în 1984, urmînd ca în 1990 numărul acestora să crească la 181.

Dinamica producţiei de produse chimice anorganice şi organice este prezentată în graficele din figurile 2—6.

În prezent, unităţile centralei realizează întreaga producţie a ţării la: carbid, sodă calcinată, tetraclorură de carbon, percloretilenă, policarbonaţi, polieteri, hidroxid de potasiu, carbonat de potasiu, 80% din producţia de PVC suspensie, 70% din producţia de hidroxid de sodiu, 50% din producţia de produse oxo, 30% din producţia de pesticide etc.

Majoritatea produselor fabricate au indici de calitate similari cu cei obţinuţi pe plan mondial, ceea ce a făcut ca produsele realizate în combinat

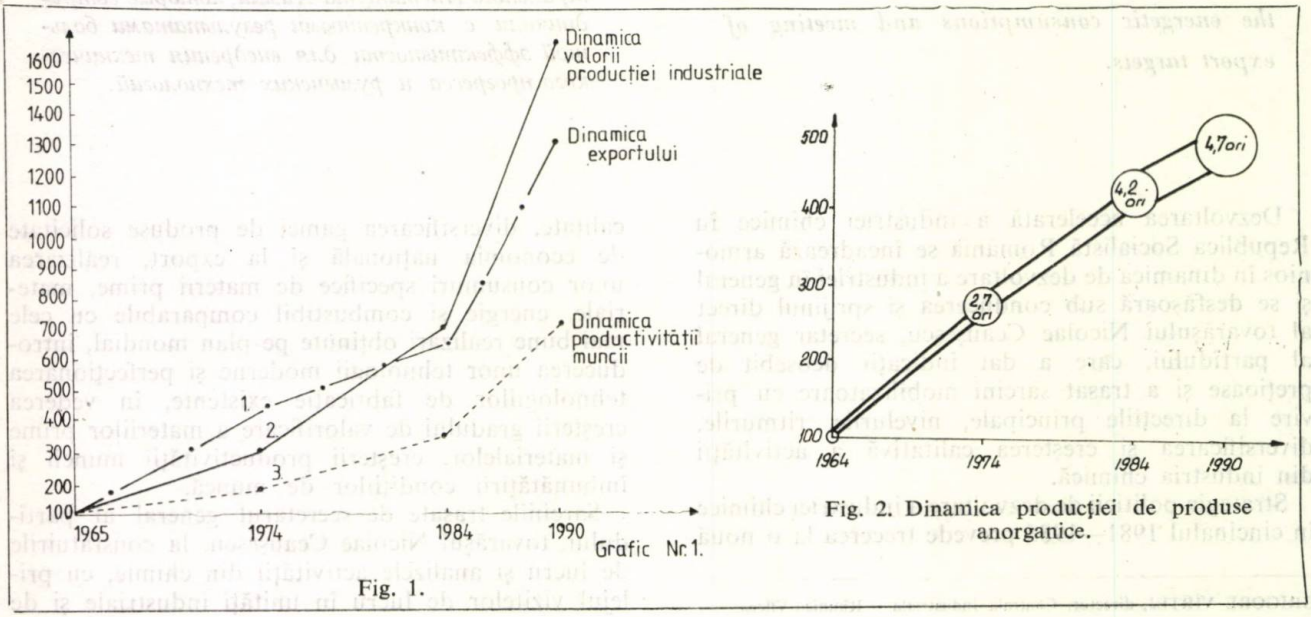


Fig. 1.

Fig. 2. Dinamica producţiei de produse anorganice.

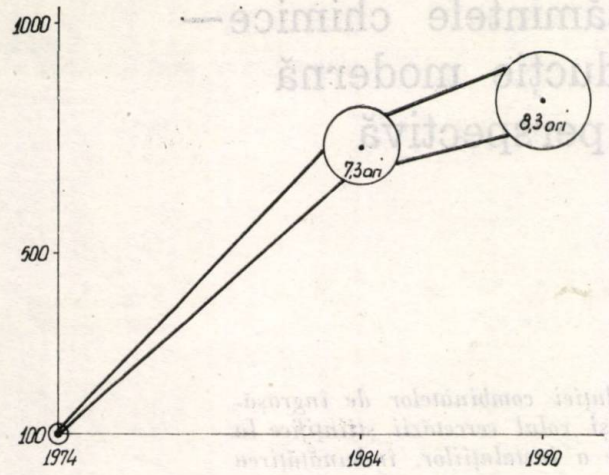


Fig. 3. Dinamica producției de produse organice clorurate.

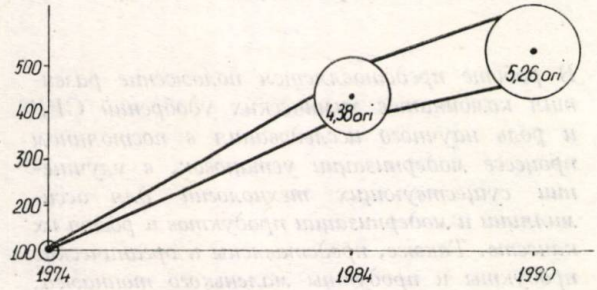


Fig. 4. Dinamica producției de produse organice de sinteză.

să fie competitive pe piața externă, fiind exportate în peste 55 de țări de pe toate continentele.

Dezvoltarea unităților centralei, realizarea de capacități noi, modernizarea tehnologiilor existente, asimilarea de noi produse în vederea reducerii importului au fost posibile datorită sprijinului primit din partea unităților de cercetare, a cercetătorilor din cadrul Institutului Central de Chimie.

Înalta competență și autoritate științifică a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu a imprimat cercetării în chimie un caracter profund novator, modern, ceea ce a condus la elaborarea de către unitățile de cercetare a unor procese tehnologice de înaltă tehnicitate, competitive pe plan mondial.

Organizarea și dezvoltarea sectorului de cercetare, de introducere a progresului tehnic, îndrumările directe și atenția deosebită acordată acestei activități de conducerea de partid și de stat au făcut posibil ca, începînd cu anul 1976, majoritatea capacităților de producție construite sau în curs de realizare în cadrul centralei să fie realizate pe baza cercetărilor și proiectelor elaborate în țară.

În acțiunea de aplicare în producție a tehnologiilor elaborate de Institutul Central de Chimie, o importanță deosebită a avut-o colaborarea între specialiștii din producție—cercetare—proiectare, care, în cadrul colectivelor mixte, au avut sarcina să participe efectiv la elaborarea și aplicarea tehnologiilor la scară industrială.

Pentru încadrarea în ritmul mediu anual de 8,5—9% prevăzut în Directivele Congresului al

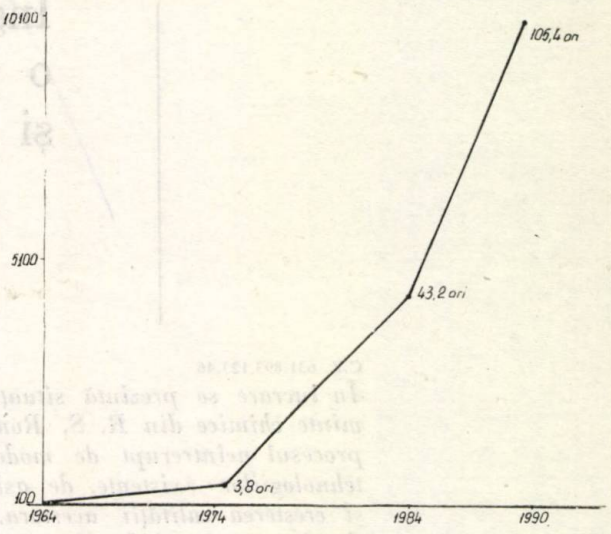


Fig. 5. Dinamica producției de produse pesticide.

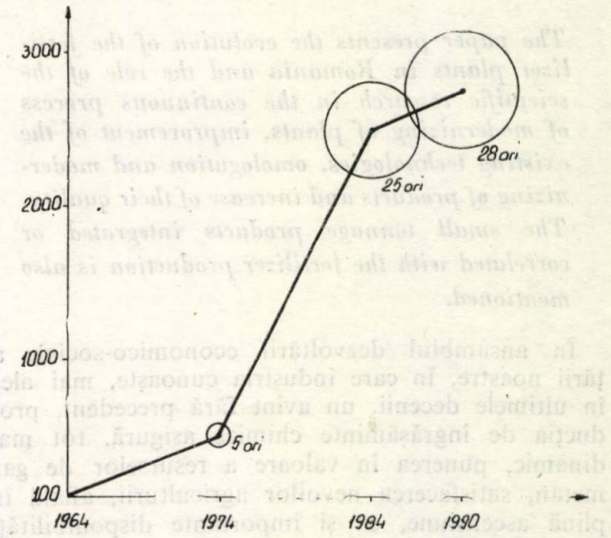


Fig. 6. Dinamica producției de produse macromoleculare.

XIII-lea al PCR cu privire la dezvoltarea economico-socială a României în cincinalul 1986—1990, Centralei Industriale Rîmnicul-Vîlcea îi revin sarcini deosebite privind realizarea de noi instalații productive care au la bază tehnologii elaborate de ICECHIM București și modernizarea tehnologiilor existente.

Ca urmare a dezvoltărilor ce se prevăd în perioada următoare, se va diversifica gama sortimentelor prin intrarea în funcțiune a unor instalații noi, în care se vor obține produse asimilate pentru prima oară în țară, ca, de exemplu: intermediari pentru poliuretani, metasilicat de sodiu, zeoliți, bioxid de siliciu amorf, produse pentru industria nucleară, pesticide, compuși organici ai fluorului.

Din cele arătate se desprinde, ca o caracteristică a activității desfășurate de unitățile centralei, efortul depus de oamenii muncii pentru transpunerea în viață a sarcinilor complexe trasate de conducerea de partid și de stat, în scopul dezvoltării ramurii industriei chimice, cu efecte directe asupra economiei naționale.

OLIVIU POPA

Îngrășămintele chimice — o producție modernă și de perspectivă

C.Z. 631.893.123.46

În lucrare se prezintă situația evoluției combinatelor de îngrășăminte chimice din R. S. România și rolul cercetării științifice la procesul neîntrerupt de modernizare a instalațiilor, îmbunătățirea tehnologiilor existente, de asimilarea și modernizarea produselor și creșterea calității acestora. De asemenea se prezintă și produsele organice și de mic tonaj integrate sau corelate cu producția de îngrășăminte.

The paper presents the evolution of the fertilizer plants in Romania and the rôle of the scientific research in the continuous process of modernizing of plants, improvement of the existing technologies, omologation and modernizing of products and increase of their quality. The small tonnage products integrated or correlated with the fertilizer production is also mentioned.

В работе представляется положение развития комбинатов химических удобрений CPP и роль научного исследования в постоянном процессе модернизации установок, в улучшении существующих технологий для ассимиляции и модернизации продуктов и роста их качеств. Также, представлены и органические продукты и продукты маленького тоннажа, включенные или кооррелированные с производством удобрений.

În ansamblul dezvoltării economico-sociale a țării noastre, în care industria cunoaște, mai ales în ultimele decenii, un avînt fără precedent, producția de îngrășăminte chimice asigură, tot mai dinamic, punerea în valoare a resurselor de gaz metan, satisfacerea nevoilor agriculturii, aflată în plină ascensiune, ca și importante disponibilități pentru export.

Amplasate în diferite localități din țară, în scopul dezvoltării economico-sociale a tuturor regiunilor țării — concepție creatoare a partidului, a secretarului său general, tovarășul Nicolae Ceaușescu — cele 11 combinate ale Centralei Industriale de Îngrășăminte Chimice-Craiova au cunoscut și cunosc o amplă dezvoltare și diversificare materializată prin creșterea valorii fondurilor fixe de 10,8 ori în 1984 față de 1965 și care urmează să atingă în 1990 o creștere de pînă la 14 ori.

Referitor la dinamica producției de îngrășăminte chimice a centralei se remarcă o dezvoltare continuă ascendentă. Parcurgînd drumul producției, din anul 1965 pînă în 1984, numai la îngrășămintele chimice, sporurile înregistrează o creștere de 1947 % la total substanță activă, din care: 2100 % la îngrășămintele chimice, cu azot și 700 % la îngrășămintele chimice cu fosfor, iar la cele cu potasiu care nu se produceau în anul 1965 s-a ajuns la 120 mii tone.

Aceste creșteri de producție urmează să atingă în anul 1990 niveluri de 1948 % la total sustanță activă, din care: 3 020 % la îngrășăminte cu azot, 865 % la îngrășăminte cu fosfor, precum și la o creștere de 30 mii tone la îngrășăminte cu potasiu.

Locul prioritar al cercetării științifice în dezvoltarea generală a societății noastre se certifică și prin contribuția pe care aceasta a adus-o și o aduce continuu, la dezvoltarea, modernizarea și diversificarea producției de îngrășăminte chimice. Procesul neîntrerupt de modernizare a instalațiilor, de îmbunătățire a tehnologiilor existente, de asimilare și modernizare a produselor, de înnoire a acestora, de creștere a calității constituie o preocupare pentru punerea în aplicare a rezultatelor cercetării. Astfel se poate menționa introducerea unor tehnologii noi, cum sînt: obținerea îngrășămintelor foliare, a îngrășămintelor lichide cu azot, a unor noi tipuri de îngrășăminte cu microelemente etc., realizarea unor noi și moderne obiective, ca: fabrici de amoniac de mare capacitate, instalații de obținere a îngrășămintelor complexe NPK, prin atac nitric, instalații de uree, prin procedeul Stripping, la care se adaugă roadele amplei mișcări de promovare a invențiilor și inovațiilor, care încorporează, pe domeniu, un număr de 226 de inventatori — cadre tehnice, maiștri și muncitori din cercetare și producție. În rîndul brevetelor acordate, ocupă un loc prioritar cele referitoare la: procedeu pentru obținerea unui îngrășămînt mixt, pe bază de azotat de amoniu și carbonat de calciu; procedeu de fabricare a granulelor de uree cu rezistență mecanică mărită; procedeu de condiționare a îngrășămintelor

OLIVIU POPA, director, Centrala Industrială de Îngrășăminte Chimice — Craiova.

simple sau complexe granulate; noi tipuri de catalizatori şi altele.

Rezultatele activităţii de concepţie se oglindesc, cu fidelitate, în ascensiunea cantitativă şi calitativă a producţiei de îngrăşăminte chimice. Producţia de îngrăşăminte complexe reprezintă astăzi, ca pondere în totalul îngrăşămintelor chimice, 36%. Agricultura ţării noastre beneficiază, din ce în ce mai mult, de îngrăşăminte extraradiculare (foliare) şi îngrăşăminte lichide cu azot.

Îngrăşămintele lichide cu azot, sortimente la care consumurile energetice sînt mai reduse faţă de îngrăşămintele cu azot clasice atît la producător, cît şi la beneficiari, se vor realiza în anul 1985 la nivel de peste 1 milion tone, cu perspective de creştere pînă în 1990 la 2,5 milioane tone.

În unităţile din cadrul Centralei Industriale de Îngrăşăminte Chimice—Craiova, s-a dezvoltat şi diversificat, continuu, gama produselor din profilul de fabricaţie şi în mod deosebit produsele de mic tonaj, în scopul satisfacerii cerinţelor economiei naţionale şi eliminării importurilor, cît şi asigurării unor disponibilităţi pentru export. Prin chimizarea superioară a gazului metan se obţine acetilenă, din care prin prelucrare rezultă: acetaldehida, acidul acetic, acetaţii de vinil, de butil şi de etil. Prin prelucrarea gazului de sinteză rezultat din metan, se obţine metanolul, produs cu largi utilizări în industria chimică. Se mai produc, de asemenea, în unităţi: melamină, formaldehidă, nitroceluloze şi derivaţi, produse macromoleculare, produse fotosensibile şi reactivi pentru prelucrarea acestora, la un nivel calitativ comparativ cu produse ale firmelor cu tradiţie din lume.

În acest sens, pînă în anul 1980 au fost asimilate în producţie un număr de 114 produse noi, numărul acestora sporind în perioada 1981—1984 cu încă 89 produse, urmînd ca pînă la sfîrşitul actualului cincinal să mai fie asimilate circa 30 produse.

Dintre produsele noi asimilate amintim: întreaga gamă de catalizatori pentru producţia de amoniac şi metanol, schimbători de ioni, răşini furanice şi ureoformaldehidice, argon, malamină, materiale foto şi reactivi de prelucrare, anhidridă acetică, biocizi, nitroceluloze şi derivaţi, precum şi alţi produşi intermediari pentru sinteze în industria chimică.

Rezultatele obţinute în procesul dezvoltării industriei îngrăşămintelor chimice reflectă justeţea politicii partidului nostru, în aprecierea importanţei acestei ramuri, şi constituie expresia aplicării cu fermitate în viaţă a preţioaselor indicaţii date de secretarul general al partidului, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, cu prilejul vizitelor de lucru în unităţi, a analizelor profunde făcute cu cadrele de conducere şi specialiştii din domeniul respectiv. Ele se înscriu şi ca urmare a îndrumării şi sprijinului permanent primit din partea tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, om politic şi eminent savant de renume mondial, a cărei contribuţie la dezvoltarea chimiei este unanim recunoscută. Urmarea directă a indicaţiilor primite o constituie iniţierea amplului program de cercetare în cadrul Institutului Central de Chimie, pentru modernizarea instalaţiilor mari de amoniac, în vederea aducerii acestora la nivelul deceniului '80, în privinţa consumurilor energetice.

Prin asigurarea economiei naţionale cu materii prime şi, în primul rînd, a agriculturii, industria de îngrăşăminte chimice — care are astăzi o pondere de 8,5% în totalul producţiei marfă a industriei chimice — înregistrează şi o participare tot mai activă la schimbul internaţional de valori. Exportul de îngrăşăminte chimice, ca: azotat de amoniu, nitrocalcar, uree, îngrăşăminte lichide cu azot, superfosfaţi, îngrăşăminte complexe NP şi NPK, reprezintă, în unităţile centralei, în anul 1984 o creştere de 116,4 ori faţă de anul 1965, desfăşurîndu-se în 44 ţări faţă de 19 ţări în 1965, cu perspectiva creşterii pînă în 1990 de încă 32 ori faţă de anul 1965. La extinderea şi lărgirea exportului contribuie creşterea continuă a calităţii produselor, sporirea gradului de competitivitate a acestora, recunoaşterea tot mai cuprinzătoare, în competiţii, a dreptului de a ocupa un loc de frunte printre industriile cu tradiţie, din multe ţări ale lumii. Acestor importanţi factori li se alătură extinderea, cu eficienţă tot mai sporită şi avantaje reciproce, a colaborării şi cooperării, în domenii bi şi multilaterale, cu alte ţări.

În impetuoasa dezvoltare economico-socială a ţării noastre, în contextul adeziunii complete şi participării susţinute la creşterea continuă a prosductivităţii muncii, a valorificării superioare a resurselor, a sporirii rezultatelor de cercetare şi aplicare a noului, răspunzînd cu angajare fermă şi prin fapte misiunii sale, industria de îngrăşăminte chimice îşi atestă caracterul său modern şi de perspectivă, confirmînd pe deplin politica partidului nostru, gîndirea de excepţie a secretarului său general, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, ctitorul viitorului României socialiste.

VALENTIN ANASTASIU

Combinatul Petrochimic, Borzești — unitate de bază a industriei chimice românești

C.Z.: 665.6: 661.7

Lucrarea prezintă activitatea Combinatului Petrochimic—Borzești de la înființare și, mai ales, după anul 1965, cînd acestuia i s-au acordat, de la o etapă la alta, fonduri de investiție. Se arată principalele domenii de activitate a combinatului, creșterea ponderei principalelor produse și activitatea acestuia ca furnizor de materii prime și produse finite, pentru toate ramurile economiei naționale.

The paper presents the activity of the Petrochemical Plant Borzești from the starting-up and mainly after 1965, when the plant was allotted investment funds, from one stage to another. The main fields of activity of the Petrochemical Plant, the increased share of the main products and its activity as a supplier of raw materials and finite products for all the branches of the national economy are presented.

Работа представляет деятельность Нефтехимического Комбината Борзешть от основания и особенно после 1965 года, когда ему выдавались инвестиционные фонды во все возрастающем размере. Указываются главные направления работы комбината, увеличение доли основных продуктов и роль комбината как поставщика сырья и конечной продукции для всех отраслей народного хозяйства.

Înscriindu-se pe linia dezvoltării ascendente a industriei chimice din țara noastră, Combinatul Petrochimic — Borzești din municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej, parte componentă a Centralei Industriale de Rafinării și Petrochimie — Ploiești, a cunoscut, încă de la înființare, ritmuri înalte de creștere a producției industriale, numărîndu-se printre cele mai mari unități ale industriei chimice. Prin valoarea producției industriale, combinatul are o pondere însemnată în economia județului Bacău și a țării și a cunoscut cele mai înalte ritmuri de creștere mai ales după anul 1965, odată cu dezvoltarea industriei petrochimice și a industriei chimice, în general. Ritmurile de creștere în perioada 1965—1980, au fost, în medie, de 8,7%/an, ceea ce a făcut ca la sfîrșitul anului 1980, combinatul să dețină peste o treime din valoarea producției industriale din producția județului Bacău și 6,5% din cea a industriei chimice. Acest lucru a fost posibil ca urmare a alocării, unor importante fonduri de investiție pentru dezvoltarea combinatului, în perioada amintită, acestea ridicîndu-se la peste 12,8 mrd. lei, ceea ce a dus, de la an la an, la creșterea potențialului tehnic. În acest sens, trebuie arătat că fondurile fixe ale combinatului au reprezentat, în anul 1980, o valoare de 9 mrd. lei, comparativ cu numai 3 mrd. lei, în anul 1965.

VALENTIN ANASTASIU, director, Combinatul Petrochimic — Borzești.

Ca urmare a investițiilor făcute în vederea extinderii combinatului, acesta a ajuns să aibă, în cele patru uzine integrate, peste 170 de instalații de bază, 40 de instalații de utilități și 20 de ateliere de reparații, dispuse cu anexele, pe o suprafață de circa 1 000 ha. Instalațiile sînt realizate la nivelul tehnicilor de vîrf și cu un înalt grad de mecanizare și automatizare. Instalațiile tehnologice sînt comandate și conduse prin intermediul a aproape 150 de mii de aparate de măsură, control și automatizare, montate în 138 de tablouri de centrale de comandă, care cuprind circa 5 000 de circuite de reglare automate și 230 de scheme de semnalizare și blocare automată a funcționării utilajelor și instalațiilor.

Prin prelucrarea superioară a unor materii prime de bază, ca țițeinl și sarea, combinatul produce 260 de sortimente, care reprezintă produse de bază pentru celelalte sectoare ale industriei chimice, sau ale economiei naționale, cum sînt fracțiunile și produsele petroliere, polimerii (cauciucuri sintetice și materiale plastice), hidroxidul de sodiu, fenolul, acetona, clorul și produșii cloruranți (acid clorhidric, solvenți) alchilamine, pesticide și altele. Marea varietate de produse realizate și livrate de combinat la parametri calitativ superiori satisfac exigențele beneficiarilor, ele fiind utilizate în 11 subramuri industriale. Produsele combinatului își găsesc utilizare la producția de anvelope, benzi, curele și

alte articole tehnice din cauciuc, la obținerea fibrelor și firelor sintetice și artificiale, la sinteza medicamentelor, coloranților, lacurilor și vopselelor, poli(metacrilatului de metil) și schimbătorilor de ioni, la fabricarea frigiderelor, pieselor electronice, carcaselor de automobile, ambalajelor, materialelor didactice și jucăriilor, în construcțiile industriale, de locuințe, în construcțiile de nave fluviale și maritime, pentru tratarea chimică a lemnului, bauxitei, în industria aluminiului, la fabricarea agenților activi de suprafață, în agricultură, pentru distrugerea dăunătorilor plantelor, în tehnologia peliculelor fotosensibile, calculatoarelor etc.

Marea diversitate de procese și produse se datorește prelucrării adînci a materiilor prime de bază pentru combinat — țițeiul și sarea Astfel, prin procese unitare, ca separarea, țițeiul, în funcție de mijloacele specifice utilizate, este fracționat prin distilare atmosferică și sub vid, în cadrul rafinăriei, iar fracțiunile rezultate sînt prelucrate în continuare, prin diverse filiere, prin absorbție — desorbție și chemosorbție, filtrare, decantare, cristalizare, condensare centrifugare, etc. în diferitele instalații din rafinărie, uzina de cauciuc și uzina chimică.

Prin procese de polimerizare, monomerii obținuți prin separare din fracțiunile petroliere, ca atare sau după o prelucrare petrochimică, sînt transformați în materiale plastice: polistiren și policlorură de vinil, și cauciucuri sintetice: polibutadienalfametilstirenic și poliizoprenic.

Prin electroliza sării în instalații moderne, se obțin hidroxidul de sodiu și clorul, două produse de bază pentru industria chimică și economia națională.

În procesele de sinteză organică și anorganică, catalitice și necatalitice, se mai aplică procese de hidrogenare și de dehidrogenare, de alchilare, de dezalchilare, de clorurare, de cracare și de calcinare.

De asemenea, unele produse finite, ca, de exemplu, pesticidele și altele, se pun la dispoziția beneficiarilor, gata condiționate.

Marea majoritate a tehnologiilor aplicate în combinat, mai ales după anul 1965, au la bază cercetarea și proiectarea românească. Multe tehnologii au fost modernizate și perfecționate necontenit de personalul muncitor din combinat sau cu sprijinul specialiștilor din unitățile de cercetare și proiectare ale Institutului Central de Chimie.

Prin munca depusă de întregul colectiv de oameni ai muncii — muncitori, ingineri, tehnicieni și maiștri, productivitatea muncii a crescut într-un ritm ascendent. Aceasta a ajuns să fie, în anul 1980, de peste trei ori mai mare, comparativ cu anul 1965. Totodată, s-a îmbunătățit calitatea produselor fabricate, pentru a face față exigențelor din ce în ce mai severe ale beneficiarilor, pe seama îmbunătățirii tehnologiei și a reducerii consumurilor specifice de materii prime, materiale și combustibii, și a reciclării materialelor recuperabile și refolosibile, ceea ce a dus la creșterea eficienței economice a combinatului.

În cincinalul 1976—1980, combinatul a cunoscut noi dimensiuni, mai ales datorită creșterii și diversificării producției și valorificării tot mai înalte a resurselor de materii prime.

Prin alocarea unor importante fonduri de investiție, a fost posibil să se pună în funcțiune peste 30 de capacități noi de producție, majoritatea pe bază de concepție românească. Producția industrială a înregistrat creșteri substanțiale, dezvoltîndu-se cu un ritm mediu anual de 6%. Combinatul a realizat cu succes sarcinile asumate pentru cincinalul 1976—1980, raportînd printre altele, realizarea a 148 mii t cauciuc sintetic, 6 300 t pesticide, 62,2 mii t materiale plastice, 187 mii t sodă caustică și prelucrarea a 3 mil. t petrol.

În anul 1980, productivitatea muncii a crescut de aproape două ori, comparativ cu cincinalul 1971—1975, iar rentabilitatea produselor realizate cu 78%, raportat la aceeași perioadă. Același lucru se poate spune și despre ponderea produselor noi și reproiectate în volumul producției-marfă, care a fost cu 15% mai mare la finele anului 1980, comparativ cu perioada 1971—1975. Creșterea volumului fondurilor fixe în anul 1980, a permis mărirea potențialului tehnic al combinatului cu un centru de calcul electronic modern.

Combinatul a înregistrat ritmuri înalte de dezvoltare și în actualul cincinal. În cincinalul 1981—1985 combinatului i s-a alocat un volum mare de investiții, ceea ce a permis realizarea unor importante capacități de producție, în primul rînd a celor legate de dezvoltarea rafinăriei, care a juns la o capacitate de prelucrare anuală cu peste 3,3 ori mai mare, față de capacitatea inițială.

În acest cincinal au început să producă instalații noi, cum sînt cele de cauciuc sintetic butadienstirenic, de latex, de linearalchilbenzen, de clorură de amoniu, de policlorură de vinil emulsie II, de sodă caustică III, de pesticide, de intermediari și altele, care permit o valorificare superioară a materiilor prime și, totodată, satisfacerea cerințelor tot mai exigente ale economiei naționale, înlocuirea importului și realizarea unor produse destinate exportului.

În primii trei ani ai actualului cincinal, producția industrială a combinatului a crescut cu un ritm mediu de 6,5% fiind, în anul 1983, cu 20% mai mare decît în anul 1980; pentru acest spor de producție înregistrat semnificativ este faptul că acesta s-a obținut, în proporție de peste 60%, pe seama creșterii productivității muncii, care, în anul 1983, a atins un nivel de 1 240 mii lei/muncitor, cu 14% mai mult decît cel realizat în anul 1980. Acest spor de producție industrială s-a obținut în condițiile sporirii eficienței economice, concretizate atît prin reducerea

cheltuielilor la 1000 lei producție-marfă cu peste 50 de lei, în anul 1983, față de anul 1980, din care aproape 46 de lei la cheltuielile materiale, cît și prin creșterea producției nete cu aproape 70%, raportată la aceeași perioadă.

Rezultate bune au fost obținute atît pe linia îmbunătățirii calității producției, cît și a valorificării materialelor recuperabile și refolosibile și a coproduselor, de pe urma cărora s-au realizat însemnate sporuri de producție.

În 1984, anul celei de-a 40-a aniversări a revoluției de eliberare socială și națională, antifascistă și antiimperialistă și al celui de-al XIII-lea Congres al Partidului Comunist Român, combinatul se prezintă cu noi realizări, prevăzute în planul național unic de dezvoltare economico-socială a țării, pentru ridicarea la cote tot mai înalte a întregii activități. În acest an jubiliar, urmează să se realizeze importante depășiri la producția de cauciuc sintetic, materiale plastice, pesticide, fenol, sodă caustică și să se prelucreze superior petrol, atît în vederea obținerii unor importante cantități de gaze pentru chimizare și produse petroliere necesare unor sectoare ale economiei naționale, cît și pentru prelucrarea, în alte instalații din combinat, a hidrocarburi aromatice, monomeri și materii prime cap de serie pentru alte fabricații.

Datorită sporurilor pe care le va înregistra producția fizică la majoritatea sortimentelor, în anul 1984 va crește, față de anul precedent atît producția-marfă, cît și producția netă. De asemenea, volumul exportului urmează să se dubleze, iar cheltuielile la 1000 lei producție-marfă să se reducă.

Prin creșterea gradului de utilizare a potențialului uman pe seama introducerii tehnologiilor noi, perfecționate, a îmbunătățirii organizării producției și a muncii, a ridicării nivelului cunoștințelor tehnico-profesionale, productivitatea înregistrează un spor de aproape 10%, în acest an, față de anul precedent.

Aplicînd în viață indicațiile date de tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, cu prilejul vizitei efectuate în combinat, în septembrie 1980, producția se reînnoiește continuu, ponderea produselor noi și reproiectate în producția-marfă a combinatului fiind, în 1984, de circa 20%. Structura produselor fabricate în 1984 indică mutațiile ce au avut loc în ultimii ani în urma alocării de fonduri importante de investiții pentru dezvoltarea rafinăriei și pentru construirea de instalații care valorifică superior materia primă, mai ales cea autohtonă, precum și produsele colaterale. Astfel, 54,4% din producția industrială sînt deținute astăzi de produsele petroliere, 21,8% de cauciucul sintetic și latexurile, fabricate într-o gamă largă conținînd peste 20 de sortimente, 5,5% de materialele plastice, 4,8% de pesticide, grupate în insecticide, fungicide și erbicide, 3,7% de sodă caustică, restul de 9,8% fiind reprezentat de alte produse chimice, organice și anorganice de produsele de mic tonaj, de solvenții cloruranți și altele, solicitate atît de beneficiarii interni, cît și de cei de peste hotare.

Acționînd în spiritul Programului pentru creșterea nivelului tehnic și calitativ al produselor, elaborat sub directa conducere a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu colectivele de muncitori, ingineri și tehnicieni din combinat, au obținut rezultate importante în îmbunătățirea calității produselor fabricate, acestea fiind, în anul 1984, din acest punct de vedere, competitive pe plan mondial.

Produsele ce poartă marca Combinatului Petrochimic-Borzești sînt cunoscute astăzi în întreaga lume, fiind exportate în peste 40 de țări, printre care se numără și țări puternic dezvoltate industrial, ca Anglia, R. F. Germania, S.U.A., Japonia, U.R.S.S., Italia, Olanda, Austria și altele.

Combinatul deține un valoros potențial de oameni ai muncii, specializați în peste 130 de meserii și 25 de profesiuni ale personalului TESA.

Pe lîngă aceste cadre, combinatul beneficiază de aportul nemijlocit a unor specialiști care lucrează în cercetare și proiectare, dependenți de unitățile de cercetare ale Institutului Central de Chimie. Vîrsta medie a personalului muncitor din combinat este de aproape 40 ani, ceea ce certifică maturitatea unui colectiv harnic și competent, crescut odată cu instalațiile moderne pe care le au în exploatare.

Pentru realizările deosebite în îndeplinirea indicatorilor de plan, în toate domeniile de activitate, combinatului i s-au decernat în anul 1971 prin Decret al Consiliului de Stat „Ordinul Muncii clasa I" și Drapelul de întreprindere fruntașă pe ramură, iar în anul 1983 Drapelul Uniunii Generale a Sindicatelor de unitate fruntașă pe ramură și „Diploma de onoare a UGSR".

Dezvoltarea combinatului va continua în linie ascendentă și în perioada următoare. În anul 1985 și în cincinalul 1986—1990, urmează să fie puse în funcțiune noi capacități de producție, printre care instalațiile de erbicide triazinice, de linear-alchilbenzen, de *n*-parafine, de hidrogen, de parafină clorurată, de poliizobutenă, pentru aditivi și altele, care vor duce la diversificarea producției de pesticide și de produși cloruranți și la valorificarea superioară a materiilor prime.

În 1990, producția marfă industrială va crește, sporul de producție realizîndu-se în condițiile creșterii productivității muncii de peste două ori și ale reducerii cheltuielilor de producție la 1000 lei producție-marfă, cu peste 10%, comparativ cu anul 1985.

Combinatul Petrochimic-Borzești nu-și va dezminți, în viitor, renumele de care se bucură atît în țară, cît și în străinătate, datorită potențialului său tehnic și uman, cît și rezultatelor remarcabile înregistrate în toate domeniile de activitate.

NICOLAE POPOVICI

Dezvoltarea de noi platforme în industria chimică

C.Z.: 66

Luînd în considerare influenţele crizei economice mondiale şi, în special, cea a energiei, care au determinat restructurări în industria chimică, se evidenţiază necesitatea reducerii costurilor de investiţii şi a perioadei de realizare, pentru recuperarea în cît mai scurt timp a fondurilor fixe imobilizate. Se evidenţiază avantajele pe care le prezintă dezvoltarea platformelor industriale existente, în locul creării de platforme noi, orientarea noilor investiţii către realizarea de produse cu grad ridicat de prelucrare şi de valoare mare şi necesitatea reconsiderării opţiunilor pentru linii tehnologice foarte mari, în favoarea instalaţiilor de capacitate medie, mai flexibile şi care să asigure condiţii mai sigure de funcţionare cît mai aproape de capacitatea nominală.

Considering the effects of the world economic crisis and especially those of the energy shortage, which determined the restructuring of the chemical industry, the paper points out the need for cutting down the investment costs and shortening of implementation time so that the capital investment should be recouped as soon as possible. On these grounds the advantages of developing the existing industrial platforms instead of building new ones are emphasized intending the new investments to yield highly valuable and processable products as well as to reconsider the options for very large process trains and prefer average capacity plants which are more flexible and reliable in operation as close as possible to the nominal capacity.

Статья, принимая во внимание влияние мирового экономического кризиса, в особенности в области энергии, который определил реорганизационные мероприятия в химической промышленности, подчеркивает необходимость уменьшения стоимости капвложений и периода осуществления, для рекуперации в кратчайшее время основных средств. На основании этих соображений подчеркиваются преимущества, представляемые расширением существующих промышленных площадок вместо создания новых площадок, ориентировка новых капвложений на получение продуктов с высокой степенью обработки и большой ценностью и необходимость пересмотра выбора очень больших технологических линий за счёт установок средней мощности, более гибких и обеспечивающих более надежные условия работы, ближе к номинальной мощности.

În politica de investiţii productive, criteriul esenţial căruia trebuie să i se dea prioritate îl reprezintă eficienţa economică. Situaţia industriei chimice mondiale a fost afectată, într-o mare măsură, de criza mondială şi, în special, de cea a petrolului, ceea ce a obligat ţările dezvoltate la o reconsiderare şi o reorientare a dezvoltării acestui sector.

În acest sens, s-au conturat cîteva linii directoare, dintre care pot fi menţionate:

— diminuarea interesului pentru produsele chimice şi petrochimice de bază şi de tonaj mare, prin restrîngerea producţiei acestora chiar sub nivelul capacităţilor existente;

— deplasarea producţiei de mare tonaj către zonele deţinătoare de materii prime sau unde sursele de energie sînt mai ieftine;

— dezvoltarea producţiei de substanţe chimice de valoare mare, cu un grad avansat de prelucrare, sau care se bazează pe procese tehnologice moderne, ceea ce le face competitive cu produse similare, realizate în instalaţii existente, amortizate.

Dacă direcţiile menţionate ale reorientării industriei chimice au fost determinate, în principal, de ridicarea costurilor energiei şi ale transporturilor, precum şi de o modificare a raportului dintre preţul produselor finite şi cel al materiilor prime, inclusiv energetice, alte considerente se regăsesc în modificarea concepţiei privind noile investiţii.

NICOLAE POPOVICI, director tehnic adj., Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.

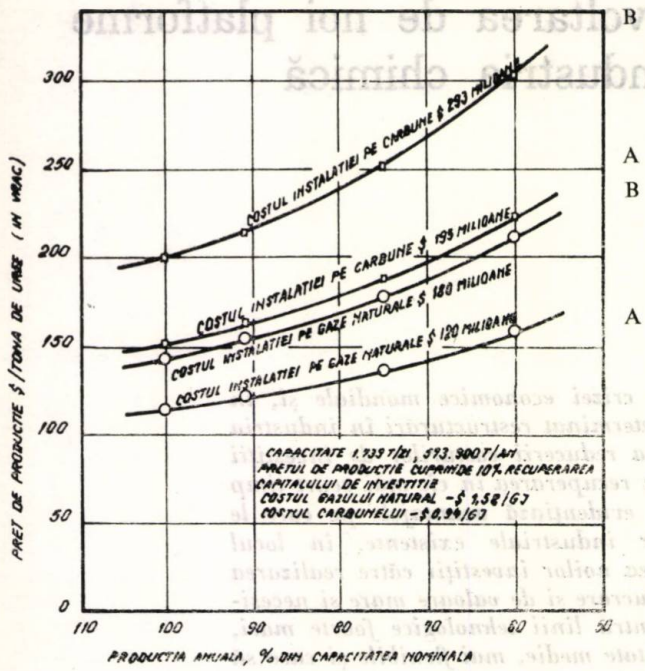


Fig. 1 * Efectul costului instalației și utilizării capacității asupra prețului de producție a ureei în vrac într-un complex de amoniac-uree:
A — amplasate în țări dezvoltate;
B — amplasate în țări în curs de dezvoltare

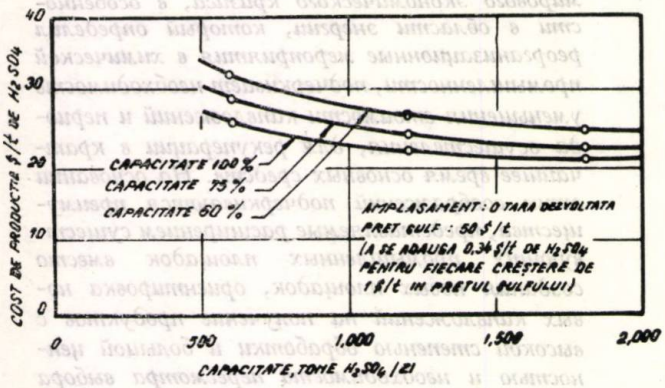


Fig. 2.* Cost de producție estimativ al acidului sulfuric în funcție de capacitatea instalației și a gradului de utilizare a acesteia.

Criza economică mondială a determinat o încetinire a ritmului de investiții, în special, a celor de valoare mare. De asemenea, nivelul ridicat al dobînzilor cere o recuperare mai rapidă a fondurilor fixe investite și aceste considerente susțin acordarea unor priorități în orientarea disponibilităților monetare către investiții prelucrătoare, de volum mai redus, cu posibilitate de recuperare mai rapidă și cu perioadă mai restrînsă de imobilizare a fondurilor fixe, întrucît astfel de investiții se realizează în perioade mai scurte.

Prelungirea crizei economice mondiale a dus la o restrîngere a cererii de produse chimice și la schimbări frecvente în ceea ce privește necesitățile pieței mondiale; aceasta a determinat realizarea unor instalații mai flexibile și ridicarea gradului de mobilitate și adaptare a acestora, în raport cu cererile cumpărătorilor, aspecte de care trebuie să țină seama orice industrie chimică, orientată într-o anumită măsură către export.

Posibilitatea creșterii competitivității industriei chimice se regăsește, deci, și în reducerea costului investiției, determinată de faptul că, în acest sector, recuperarea investiției prin amortizare intervine cu o pondere importantă în prețul de cost al produselor chimice, de unde derivă cerința de a se reduce cît mai mult cheltuielile de investiții, pentru orice capacitate de producție nou creată.

Costurile de investiții, în afara instalației chimice propriu-zise, pentru asigurarea utilităților necesare, a bazei de reparații și întreținere, a compartimentului de control al fabricației, a depozitelor de materii prime și produse finite, tratarea efluenților etc. intervin cu o pondere importantă, care se poate situa între 30 și 50% din valoarea investiției de bază. Dacă amplasarea se face într-o zonă neorganizată, unde nu sînt create condițiile ce se cer pentru o asemenea activitate productivă, cum ar fi rețele de comunicații, amenajări sociale etc. (care sînt cuprinse în noțiunea de infrastructură), costurile unor investiții, în asemenea cazuri, se amplifică și mai mult și, desigur, perioada de realizare a investiției se prelungește, față de cazul în care se realizează o capacitate de producție pe o platformă existentă, organizată.

Din cele expuse, rezultă că, în special, în etapa actuală, dezvoltarea producției chimice trebuie să se facă prin extinderea platformelor existente și, mai puțin, prin crearea de platforme noi.

Reorientarea direcțiilor de dezvoltare a industriei chimice în țările avansate se face și prin modernizarea, reconstrucția sau reprofilarea instalațiilor existente, în raport cu cerințele în schimbare ale pieței și cu progresele tehnice. Procesul de modernizare a producției în industria chimică se realizează, de cele mai multe ori, și printr-o reducere a consumului de utilități, prin utilizarea unor soluții inginerești moderne, ceea ce face ca pe platformele industriale, unde au loc asemenea acțiuni să se creeze disponibilități de apă, abur, aer comprimat, gaze, capacități de demineralizare și tratare de ape uzate etc., care să permită implementarea de noi instalații, cu cheltuieli minime în investiții-anexă și auxiliare.

Un alt avantaj în susținerea acestei idei îl constituie și faptul că o platformă existentă presupune prezența unui potențial tehnic format, cu o bogată experiență, care garantează, atît execuția mai rapidă și de calitate superioară a lucrărilor de investiții, cît și o perioadă mai scurtă pentru probe și intrarea în regim normal, cu atingerea parametrilor proiectați într-un termen mai redus, decît în cazul unei platforme noi. Un asemenea argument poate fi susținut cu numeroase exemple, din experiența și practica noastră de peste trei decenii.

Rezultă că alternativei dezvoltării platformelor industriale existente trebuie să i se acorde prioritate față de crearea de platforme noi, întrucît toate argumentele tehnico-economice pledează pentru aceasta.

* După: Fertilizer Manual, ONUDI—Viena, 1980.

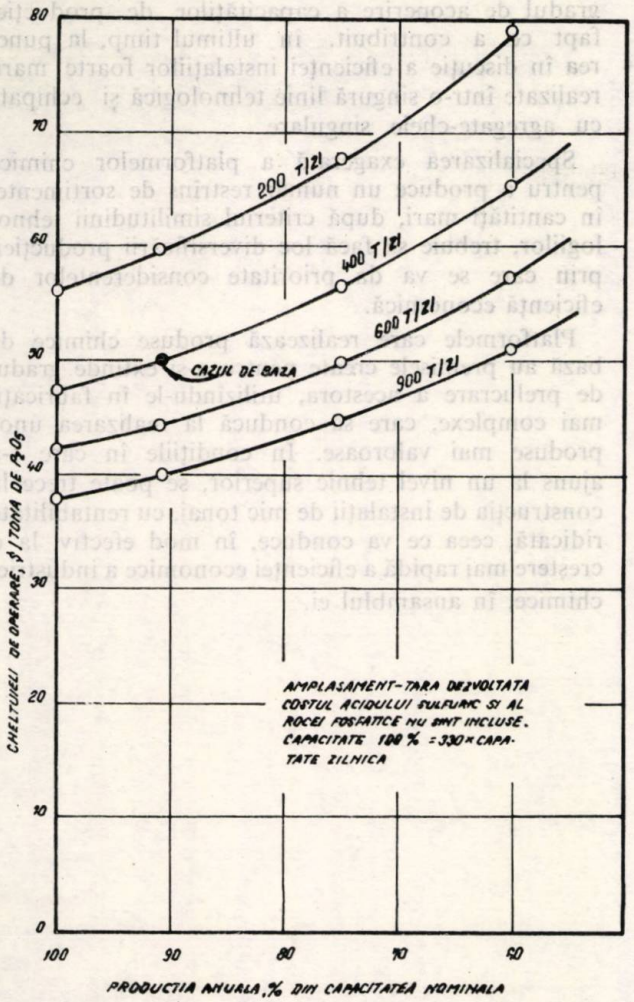


Fig. 3.* Cheltuieli de operare ale instalaţiilor de acid fosforic în funcţie de capacitate, şi de gradul de utilizare a acesteia.

Totuşi, această idee nu poate fi dusă la extrem, ea avînd o serie de limite, dintre care, o parte sînt de importanţă majoră:

— disponibilităţile de spaţiu de dezvoltare;

— capacitatea infrastructurii de a susţine o creştere de producţie fără dificultăţi (aprovizionare cu materii prime, desfacerea producţiei, transportul personalului la şi de la locul de muncă, asigurarea de locuinţe şi a condiţiilor urbanistice la un nivel corespunzător etc.);

— costurile de transport şi aprovizionare pentru materiile prime, intermediare şi pentru desfacerea produselor finite;

— disponibilităţile de surse de apă şi de alte utilităţi în zonă;

— nivelul de poluare admisibil al zonei şi limitele de preluare a emisiunilor nocive, sau de autoepurare a mediului înconjurător;

— limitele de conducere eficientă a activităţii tehnico-economice a complexului, în condiţiile unor forme organizatorice adecvate, în raport cu specificul şi diversitatea problemelor pe care le implică;

— limita economică a concentrării fabricării unui produs pe o platformă industrială, evaluîndu-se nivelul costurilor pînă la consumator, care să includă şi cheltuieli de comercializare (ambalare, transport, pierderi, riscuri, beneficiu etc.).

După cum se constată, în enumerarea factorilor determinanţi nu a fost inclus elementul de specializare tehnologică sau de profilare strictă. Conceptul care a existat cu privire la acest aspect a fost, uneori, absolutizat, subordonîndu-i-se criteriile economice.

În condiţiile existenţei unor platforme industriale specializate după criterii tehnologice, dezvoltarea lor trebuie să se facă luîndu-se în considerare ideea integrării producţiei, mai ales pentru produsele intermediare, pentru a se evita încărcarea costurilor acestora cu cheltuieli suplimentare neproductive. De aici apare aducerea în discuţie a concentrării fabricaţiei unui produs într-un singur loc sau pe platforme « specializate », mai ales cînd dezvoltarea tehnică şi a ingineriei chimice a stimulat crearea de linii tehnologice de capacităţi tot mai mari. În prezent, în noile condiţii create de criza pieţei mondiale, conceptul gigantismului industrial s-a impus a fi reevaluat, dispunîndu-se de rezultatele practice ale exploatării, în timp, a unor astfel de instalaţii şi ca urmare a faptului că eficienţa, în ansamblu, a unei instalaţii chimice nu este asigurată exclusiv de investiţia specifică minimă.

Problema rentabilităţii instalaţiilor foarte mari, în special la produsele intermediare, la care cheltuielile de comercializare, în condiţiile actuale, au ajuns să aibă o pondere apreciabilă, cum ar fi: acidul sulfuric, soda, clorul, acidul azotic, amoniacul, îngrăşămintele (mai ales lichide) ş.a., trebuie evaluată în condiţiile costurilor totale (producţie şi desfacere), extrapolate pe întreaga perioadă de funcţionare a instalaţiilor respective.

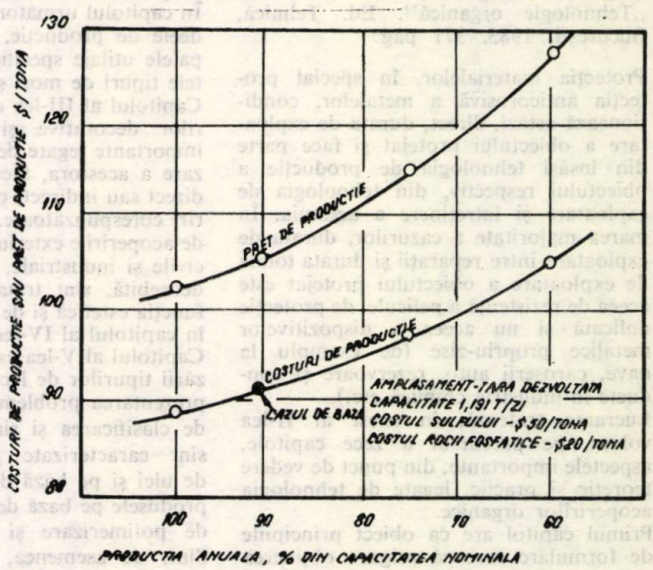


Fig. 4. * Efectul utilizării capacităţii asupra cheltuielilor de producţie şi a preţului de producţie ale T.S.P.-ului

* După: Fertilizer Manual, ONUDI—Viena, 1980

Relaţia dintre costurile de producţie obţinute într-o instalaţie foarte mare şi alta de o capacitate mai redusă trebuie determinată şi după criteriul gradului de ocupare, ce poate fi asigurat în fiecare din cele două cazuri. Ilustrarea practică a acestui criteriu este exemplificată prin figurile 1—4 pentru instalaţiile de uree, acid sulfuric, acid fosforic şi respectiv, superfosfat triplu (TSP).

Această relaţie este determinată numai la nivelul costurilor de producţie, fără a se lua în considerare cheltuielile de distribuţie şi comercializare, care, în cazul producţiilor concentrate într-un singur amplasament, se majorează faţă de cazul în care aceste producţii se realizează pe platformele industriale consumatoare, sau în apropierea consumatorilor principali.

În condiţiile în care o producţie anumită este condiţionată de piaţa externă, fie prin aprovizionarea cu materii prime, fie pentru desfacere, aceasta reprezintă un factor suplimentar care influenţează gradul de acoperire a capacităţilor de producţie, fapt ce a contribuit, în ultimul timp, la punerea în discuţie a eficienţei instalaţiilor foarte mari, realizate într-o singură linie tehnologică şi echipate cu agregate-cheie singulare.

Specializarea exagerată a platformelor chimice pentru a produce un număr restrîns de sortimente, în cantităţi mari, după criteriul similitudinii tehnologiilor, trebuie să facă loc diversificării producţiei, prin care se va da prioritate considerentelor de eficienţă economică.

Platformele care realizează produse chimice de bază au premisele create pentru a-şi extinde gradul de prelucrare a acestora, utilizîndu-le în fabricaţii mai complexe, care să conducă la realizarea unor produse mai valoroase. În condiţiile în care s-a ajuns la un nivel tehnic superior, se poate trece la construcţia de instalaţii de mic tonaj, cu rentabilitate ridicată, ceea ce va conduce, în mod efectiv, la o creştere mai rapidă a eficienţei economice a industriei chimice, în ansamblul ei.

recenzii

A. BLAGA, C. ROBU: **Tehnologia acoperirilor organice**, vol. II. Seria „Tehnologie organică". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983. 371 pag.

Protecţia materialelor, în special protecţia anticorosivă a metalelor, condiţionează astăzi, direct, durata de exploatare a obiectului protejat şi face parte din însăşi tehnologia de producţie a obiectului respectiv, din tehnologia de exploatare şi întreţinere a acestuia. În marea majoritate a cazurilor, durata de exploatare între reparaţii şi durata totală de exploatare a obiectului protejat este aceea de rezistenţă a peliculei de protecţie aplicată şi nu aceea a dispozitivelor metalice propriu-zise (de exemplu la nave, caroserii auto, rezervoare şi conducte în industria chimică etc.).

Lucrarea tratează, în acest al II-lea volum, pe parcursul a zece capitole, aspectele importante, din punct de vedere teoretic şi practic, legate de tehnologia acoperirilor organice.

Primul capitol are ca obiect principiile de formulare care să asigure obţinerea unei acoperiri organice corespunzătoare. Se are în vedere cunoaşterea tuturor informaţiilor legate de cerinţele de calitate a peliculei, condiţiile de aplicare, timpul de reticulare, preţul de cost etc. În capitolul următor, sînt descrise procedeele de producţie, operaţiile şi principalele utilaje specifice, precum şi diferitele tipuri de mori şi malaxoare.

Capitolul al III-lea este destinat acoperirilor decorative şi prezintă aspectele importante legate de tehnologia de realizare a acestora, factorii ce influenţează, direct sau indirect, obţinerea unei acoperiri corespunzătoare. Problemele ridicate de acoperirile exterioare ale construcţiilor civile şi industriale, fiind de importanţă deosebită, sînt tratate, avînd în vedere funcţia estetică şi de protecţie a acestora, în capitolul al IV-lea.

Capitolul al V-lea este destinat caracterizării tipurilor de lacuri şi vopsele. După prezentarea problemelor generale, legate de clasificarea şi simbolizarea acestora, sînt caracterizate produsele pe bază de ulei şi pe bază de derivaţi celulozici, produsele pe bază de răşini de poliadiţie, de polimerizare şi de policondensare. Sînt, de asemenea, descrise lacurile şi vopselele pe bază de derivaţi ai cauciucului, lacurile şi vopselele solubile în apă, precum şi cele anorganice.

Capitolul al VI-lea descrie sistemele de vopsire uzuale, la noi în ţară şi în străinătate, din practica industrială curentă pentru acoperirea metalului, a lemnului şi a altor suporturi industriale (piele, cauciuc, materiale plastice). Sub formă de tabele, sînt prezentate proprietăţile cerute peliculelor de acoperire de către diverse domenii de utilizare.

Capitolul al VII-lea descrie metodele şi procedeele de pregătire a suprafeţelor înainte de vopsire, metodele de vopsire, cu prezentarea caracteristicilor specifice, iar capitolul următor tratează reticularea acoperirilor.

Ultimele două capitole tratează cauzele defectelor de vopsire şi remedierea acestora, respectiv, aspectele legate de toxicitatea şi flamabilitatea materialelor de acoperire.

Fiecare capitol este însoţit, la sfîrşit, de materialul bibliografic corespunzător.

Dată fiind experienţa autorilor în domeniu şi forma de prezentare a materialului, cartea este utilă tuturor celor ce au preocupări în acest domeniu, precum şi studenţilor în cadrul disciplinelor de profil.

D. ŞOTCĂ

recenzii

C. MIHĂILĂ, V. CĂLUIANU, M. MARINESCU şi A. DĂNESCU: **Procese şi instalaţii industriale de uscare**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983, 388 pag.

Lucrarea este un ghid teoretic şi practic în problema uscării materialelor solide. Organizarea este sistematică, prevăzînd o grupare a notaţiilor, a criteriilor de similitudine şi a constantelor universale, ca şi anexe finale cu proprietăţile termofizice ale unor materiale solide, ale aburului şi ale apei, şi, respectiv, cu ecuaţiile criteriale ale transferului de căldură.

Primele trei capitole sînt destinate unei tratări generale, teoretice şi de principiu a problemelor legate de uscare: termodinamica, fenomenele de transport şi adsorbţia. În primul capitol se tratează, pe lîngă aerul umed, şi amestecul de abur cu aer (în exces) şi cu gaze de ardere. Capitolul al 2-lea, foarte amplu, tratează transferul de căldură şi cel de masă, ca şi transferul concomitent de căldură şi masă. Propagarea căldurii este discutată după schema clasică a celor trei mecanisme de propagare (conductiv, convectiv, radiant), folosind însă procedeul sintetic al criteriilor de similitudine şi dezvoltînd partea de metode numerice de calcul, necesară rezolvării concrete a problemelor complexe de transfer. În capitolul al 3-lea atrage atenţia prezentarea succintă, dar concludentă, a tipurilor de legătură dintre apă şi materialele solide, respectiv, a izotermelor de adsorbţie, unde se insistă pe izotermele experimentale de adsorbţie a apei; în continuare, se prezintă aspectele de termodinamică a suprafeţei şi de difuziune în pori, legate de procesele de uscare, ca şi cinetica globală a uscării şi — o noutate în domeniu — date amănunţite privind contracţia ce însoţeşte uscarea.

Capitolele 4—8 descriu aparatura şi tehnologia celor mai importante tipuri de uscătoare industriale: convective, conductive, radiante, prin sublimare şi în suspensie. În toate cazurile, se prezintă detaliile constructive şi parametrii de funcţionare ai instalaţiilor existente pentru diferitele tipuri de materiale, precum şi procedeele de dimensionare tehnologică, ce permit calcularea parametrilor tehnici de proiectare. Dacă în capitolul al 4-lea (uscare convectivă) şi al 6-lea (uscare radiantă) există mai puţine lucruri noi faţă de lucrările anterioare, în capitolul al 5-lea (uscare conductivă) se prezintă procedeele de calcul al variaţiei conductivităţii termice cu umiditatea, ca şi uscătoarele cu valţuri şi tubulare, pentru polimeri, respectiv, celuloză. Capitolul al 7-lea prezintă uscătoarele prin sublimare, deosebit de importante în cazul produselor chimice termolabile, ca şi în industriile alimentară, farmaceutică şi textilă. În capitolul al 8-lea se tratează uscătoarele de pulberi, atît în strat fluidizat, cît şi cu transport pneumatic, prezentîndu-se multe date noi, privind dinamica uscării sistemelor disperse gaz/solid.

Cîteva procedee de perspectivă, deşi cu implantare redusă în prezent, sînt prezentate în capitolul al 9-lea: uscarea cu curenţi de înaltă frecvenţă (prin încălzire dielectrică), cu ultrasunete şi prin pulverizare.

Capitolul al 10-lea este consacrat metodelor experimentale de studiu al uscării: determinarea umidităţii materialelor pe cale electrică, chimică sau gravimetrică, determinarea higrometrică şi psihrometrică a umidităţii gazelor, determinarea coeficienţilor de difuziune şi de termoconductibilitate a umidităţii în materiale solide şi modelarea tipurilor diferite de uscătoare: cu aer cald, prin radiaţie, cu radianţi ceramici, în vid, în pat fluidizat, cu antrenare pneumatică, de înaltă frecvenţă, cu cîmp sonor, prin sublimare şi prin pulverizare.

Un scurt capitol final prezintă, global, consideraţiile de raţionalizare, optimizare şi energetice discutate în detaliu în cadrul capitolelor precedente.

Deşi destinată în special termotehnicienilor şi avînd un caracter preponderent de manual, cartea prezentată este o lectură utilă pentru specialiştii din proiectare şi exploatare care lucrează în industria chimică, avînd în vedere frecvenţa cu care apare necesitatea uscării produselor şi problemele dificile (tehnologic, energetic şi economic) ce se ridică la construirea şi funcţionarea uscătoarelor.

F. E. DANEŞ

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A DIVINILBENZENULUI
BREVET R.S.R. Nr. 81031

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a divinilbenzenului, din amestecul rezultat la dehidrogenarea dietilbenzenului. Prin procedeul descris, în vederea separării avansate, divinilbenzenul brut (rezultat la dehidrogenarea dietilbenzenului), cu un conţinut de 55—60%, divinilbenzen, 30—35% etilvinilbenzen, circa 5% dietilbenzen, 2—5% produşi grei, răşini polivinilice 1000 p.p.m. dinitrofenol şi ulei termostabil, de preferinţă cu punctul de fierbere minim la 300°C/760 mm Hg, luat în raport în greutate de 6:1, este supus distilării, într-o coloană care are temperatura la blaz de 80—120°C, la vîrf, de 70—95°C şi un vid de 3—15 mm Hg; reziduul de blaz este folosit la o şarjă proaspătă de produs brut.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— separarea avansată a produsului de dehidrogenare şi, prin aceasta, reducerea consumului specific;

— o puritate îmbunătăţită a produsului obţinut.

Dosar nr. 102232 Int. Cl.[3]: CO7C5/327
Data înregistrării: 27.09.1980 Titular: Combinatul Chimic
Data publicării: 30.01.1983 „Victoria", municipiul Victoria, jud. Braşov.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Generarea unor perechi de radicali benzil pe gel de silice. Au fost generate perechi de radicali benzil singlet şi triplet pe gel de silice prin fotoliza acetatului de benzil, dibenzil-cetonă şi dibenzil-sulfonă. S-a măsurat gradul de recombinare geminală a radicalilor şi s-a observat că aceasta necesită producerea mişcării de translaţie a radicalilor pe suprafaţa gelului de silice. Mişcarea este influenţată de multiplicitatea perechilor de radicali şi de temperatura de fotoliză; totodată aceasta nu este sensibilă la starea de hidratare a gelului şi nici faţă de prezenţa substanţelor coadsorbite. Prezenţa unor produse de transpoziţie care nu se formează în soluţie, printre produsele de fotoliză atît în cazul dibenzil-cetonei, cît şi difenilsulfonei pe gel, indică existenţa restricţiilor de mişcare a radicalilor pe suprafaţă, pentru un timp foarte scurt, pentru perechile de radicali benzil-fenilacetil şi benzil-benzil-sulfonil.

FREDERICK, B., JOHNSTON, L., ş. a. Can. J. Chem., **62**, nr. 3, mart. 1984 p. 403—410.

T.S.

Structura moleculară din difracţia electronică. 2. Structuri moleculare. Articolul oferă exemple privind aplicaţiile chimice structurale ale difracţiei de electroni. Se compară structura moleculelor libere cu cea a moleculelor ce construiesc reţeaua cristalină şi sînt tratate abaterile structurale aparente şi reale. Sînt prezentate posibilităţile de utilizare a variantei modernizate a modelului VSEPR. precum şi observaţii cu privire la variaţia distanţelor dintre atomii ce nu participă la legături. Se discută structura analogilor carbenei, a derivaţilor sulfonici substituiţi şi a derivaţilor de benzen. Sînt tratate rezultatele recente din domeniul cercetării structurii halogenurilor de metale tranziţionale. Se dau exemple privind elucidarea comportării conformaţionale.

HARGITTAI, I. şi HARGITTAI, M., Magy. Kém. Lapja, **39**, nr. 2, febr. 1984, p. 80—89.

A.W.

Chemiluminescenţa din reacţiile ozonului cu compuşi ai sulfului. Lucrarea prezintă un studiu detaliat asupra reacţiilor ozonului cu diverşi compuşi ai sulfului care demonstrează că SO este un radical intermediar comun în toate aceste reacţii chemiluminescente. În acest scop s-au observat emisiunile de SO_2 excitat în starea de singlet ($^1B_1$ şi/sau $^1A_2$) şi în starea de triplet ($^3B_1$) în timpul reacţiilor de chemiluminescenţă, în fază gazoasă, ale ozonului cu următorii compuşi ai sulfului: disulfura de carbon, tiofenul, sulfura de dialil, disulfura de dialil, sulfura de dimetil, disulfura de dimetil şi tiofenolul. S-a discutat mecanismul de reacţie responsabil pentru formarea moleculelor excitate. Similitudinea frapantă, care există între spectrele de emisie ale reacţiilor şi chemiluminescenţa datorată reacţiei $SO + O_3$, confirmă faptul că SO este un precursor al chemiluminescenţei observate. S-a constatat că disulfurile sînt mai puternic chemiluminescente decît monosulfurile.

ARORA, P. K. şi CHATHA, J. P. S., Can. J. Chem., **62**, nr. 3, mart. 1984, p. 417—423.

T.S.

Studiul echilibrelor ion negativ — moleculă în vaporii saturaţi ai sistemelor DyI_3, CsI-DyI_3 şi CsI-NaI-DyI_3 prin metoda spectrometriei de masă la temperatură ridicată. Autorii au studiat cu un spectrometru de masă MI-1201 compoziţia spaţiului de vapori deasupra sistemelor DyI_3, CsI-DyI_3 şi CsI-NaI-DyI_3. Sursa de ioni a fost astfel modificată încît cu ajutorul ei să fie detectabili atît ionii pozitivi, cît şi cei negativi. În afară de ionii pozitivi puşi în evidenţă anterior, ei au detectat şi ionii negativi DyI_4^-, $Dy_2I_7^-$, CsI_2^-, NaI_2^-, $CsDy_2I_8^-$ şi $NaDy_2I_8^-$. S-au determinat constantele de echilibru ale reacţiilor ce au loc între ionii negativi şi moleculele neutre, în spaţiul de vapori, precum şi variaţia de entropie a reacţiilor. S-au calculat căldura de reacţie şi căldura de formare a ionilor negativi din dependenţa de temperatură a constantelor de echilibru, utilizînd legea lui Hess.

LELIK, L., KAPOSI, O., KOROBOV, M. V. şi SIDOROV, L. N., Magy. Kém. Folyóirat, **90**, nr. 2, febr. 1984, p. 74—79.

A.W.

Studiul comparativ al teoriei termodinamice bazate pe fenomenele critice ale gelurilor de polimeri şi a celei clasice. 2. Autorii compară ecuaţiile deduse pentru geluri de polimeri pe baza termodinamicii clasice, cu expresiile derivate de ei pe baza unor consideraţii de demultiplicare. Se prezintă relaţii explicite cu privire la dependenţa de concentraţie a modulilor de forfecare, a presiunilor de umflare şi a compresibilităţii osmotice a unor omologi de geluri aflate în echilibru cu un diluant cu activitatea arbitrară. Valabilitatea ecuaţiilor este examinată în lumina rezultatelor experimentale privind diferite tipuri de geluri.

HORKAY, F. şi ZRINYI, M., Magy. Kém. Lapja, **39**, nr. 2, febr. 1984. p. 59—66.

A. W.

Calcularea diagramelor de fază şi proprietăţile termodinamice ale sistemelor ternare care conţin Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, Li_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4, LiOH, NaOH şi KOH. S-au calculat diagramele de fază şi proprietăţile termodinamice pentru cinci sisteme ternare aditive şi nouă sisteme ternare reciproce de săruri topite care conţin ioni Li^-, Na^-, K^-/CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, OH^-. Proprietăţile termodinamice ale fazelor lichide ternare au fost estimate din proprietăţile subsistemelor lor binare cu ajutorul teoriei soluţiilor ionice, iar din acestea s-au calculat pe calculator diagramele de fază ternară, cu ajutorul unor programe special concepute. S-a găsit că eroarea maximă a diagramelor ternare de fază nu este decît dublul erorii maxime obţinute la diagramele binare de fază pe care se bazează calculele. S-a făcut o evaluare critică a limitelor de erori pe toate diagramele ternare calculate şi s-au sugerat zonele de compoziţie care merită studii experimentale mai aprofundate.

PELTON, A. D., BALE, C. W. şi LIN, P. L., Can. J. Chem., **62**, nr. 3 mart. 1984, p. 457—474.

T.S.

Termodinamica soluţiei de gips şi anhidrită. Solubilitatea sulfatului de calciu în apă la diverse temperaturi este importantă pentru descrierea proceselor chimice care se produc în schimbătoare de căldură şi, de asemenea, în procese geotermice. S-au observat discrepanţe mari între solubilităţile experimentale şi cele calculate la temperaturi înalte, iar temperatura de tranziţie pentru procesele tranziţiei de fază (gips-anhidrită) este eronat definită. S-au analizat datele disponibile pentru solubilitatea sulfatului de calciu în apă, fără adaos de electrolit. Pentru a calcula proprietăţile termodinamice standard ale proceselor în soluţie s-a ţinut cont de împerecherea ionilor. Proprietăţile termodinamice ale fazei de tranziţie se pot obţine pornind de la datele în soluţie; pentru 298,15 K şi 101,325 kPa, aceste proprietăţi sînt în concordanţă cu cele calculate din măsurătorile de fază pură. S-a calculat temperatura de tranziţie de 315,7—0,4 K.

CORTI, H. R şi FERNANDEZ-PRINI, R., Can. J. Chem., **62**, nr. 3, mart. 1984, p. 484—488.

T.S.

Studiul coloizilor de metale produşi prin tehnica evaporării de gaz. 1. Metoda de preparare şi proprietăţile optice în etanol. Sînt prezentate trei noi metode de preparare de coloizi de metale în solvenţi organici, fără să mai fie necesară folosirea de compuşi chimici (reactivi redox, polimeri, electroliţi, cleiuri sau alte specii de stabilizatori de coloizi). Metodele se bazează pe o tehnică de evaporare de gaz. Au fost testaţi diverşi solvenţi organici, dar în articol sînt publicate rezultatele obţinute cu etanol, acesta avînd proprietăţi atît protice, cît şi alifatice. Metalele folosite au fost de mare puritate (Ag, Au, Cu, In, Al, Ca, Sn şi Pb). Prin metodele aplicate au fost măsurate spectrele optice ale soluţiilor coloizilor în etanol şi sub atmosferă de argon. S-a găsit că stabilitatea coloizilor depinde de tipul metalului: Al, In, Au şi Ag dau coloizi stabili, pe cînd Pb, Sn, Ca şi Cu dau coloizi nestabili. În condiţiile experimentale adoptate, diametrele probelor s-au găsit, în general, în domeniul 10—50 nm.

KIMURA, K. şi BANDOW, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 12, dec. 1983, p. 3578—3584.

E.B.

Interacţiunea dintre un colorant cationic şi un detergent anionic deasupra şi sub concentraţia micelară critică relevată prin caracteristici de fluorescenţă. A fost ales sistemul format din colorantul cationic iodura de 3,3'-dietiltiacarbocianină (DTC) şi detergentul anionic dodecilsulfat de sodiu (SDS) pentru studierea interacţiunii între aceşti doi compuşi în funcţie de concentraţia în detergent deasupra şi sub concentraţia micelară critică. De asemenea s-au stabilit spectrele de absorbţie şi de fluorescenţă pentru DTC şi DTC—SDS, randamentul cuantic de fluorescenţă şi diminuarea fluorescenţei. Sînt discutate influenţa produsă de SDS asupra stării de agregare a colorantului, formarea agregatelor de colorant-SDS în regiunea premicelară joasă, dezagregarea şi imobilizarea colorantului peste concentraţia micelară critică, formarea micelelor bogate în colorant în regiunea premicelară înaltă, precum şi natura interacţiunii colorant-detergent.

SATO, H., KAWASAKI, M., KASATANI, K., NAKASHIMA, N. şi YOSHIHARA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 12, dec. 1983, p. 3588—3594.

E.B.

Metode de măsurare a suspensiilor industriale. Autorii prezintă informaţii generale privind metodele de măsurare a caracteristicilor suspensiilor tratate în industria chimică, avînd în vedere criterii practice. Se discută proprietăţile macroscopice caracterizînd totalitatea suspensiei, precum şi distribuţia granulometrică particulară a materialului solid dispersat. Distribuţia granulometrică particulară este susceptibilă de două interpretări: cea absolută, care se referă la particulele elementare, şi cea relativă, care este distribuţia virtuală a particulelor aflate în condiţiile reale ale suspensiei. Sînt tratate atît metodele de măsurare a caracteristicilor absolute, cît şi cele a caracteristicilor relative, precum şi necesitatea de cunoaştere a proprietăţilor relative. Autorii expun problemele şi rezultatele lucrărilor lor de cercetare în curs de desfăşurare, cît şi obiectivele urmărite.

SELYEM, GY., BUCSKY, GY., KORNIS, GY. şi ARVE, P., Magy. Kém. Lapja, **39**, nr. 3, febr. 1984, p. 71—77.

A.W.

Studiul surselor de emisie cu catozi plani şi utilizarea lor în spectroscopia optică de emisie. 2. Studiul cu catod Grimm al oţelurilor de scule puternic aliate, cu structuri metalografice diferite. Autorul a studiat, prin metoda cu catod Grimm, influenţa structurii metalografice a oţelurilor puternic aliate asupra vitezei de descompunere şi intensităţii liniilor. El a stabilit că viteza de descompunere a probei scade linear cu duritatea ei. Mărirea puterii de descărcare la 225 W are drept urmare o temperatură de 5—600°C pe pata de ardere, la care viteza de transformare a elementelor metalografice structurale se accelerează. Astfel, intensităţile de linii devin independente de starea de tratare termică a probei. Studiul prin microscopie electronică cu baleiaj al petelor de ardere confirmă puternica dependenţă a procesului de descompunere catodică a probelor de compoziţia probei şi de temperatură, precum şi de puterea de descărcare. La analiza fiecărei probe, autorul a lucrat cu aceeaşi tensiune de descărcare, a reglat acelaşi curent de descărcare prin variaţia presiunii şi a aplicat o corecţie a intensităţii de linie, funcţie de vitezele de descompunere diferite ale probelor. Coeficienţii de corelaţie ai curbelor analitice, precum şi dispersia intensităţii liniei de carbon în funcţie de starea de tratament termic demonstrează posibilitatea de folosire a metodei pentru analiza oţelurilor înalt aliate, tratate termic.

DEMÉNY, D., Magy. Kém. Folyóirat, **90**, nr. 2, febr. 1984, p. 57—64.

A.W.

Dezvoltarea unui electrod selectiv pentru ioni de hidrogen cu sticle de fosfat de litiu ce poate fi folosit în soluţii care conţin acid fluorhidric. Au fost studiate proprietăţile fizice şi chimice ale unor sticle de fosfat de litiu conţinînd diferiţi oxizi de metale, ca: Ag_2O, MgO, BeO, WO_2 şi Al_2O_3 şi aplicarea membranei-electrod la determinarea activităţilor ionului de hidrogen în soluţie de acid fluorhidric. S-a ales membrana de sticlă $10Ag_2O : 50P_2O_5 : 20Li_2O : 10MgO : 10WO_2$ pentru a se urmări răspunsul de potenţial la activităţile ionului de hidrogen într-o soluţie conţinînd 0,01 mol/dm³ azotat de sodiu şi 0,05 mol/dm³ acid fluorhidric. S-a constatat că răspunsul pentru activitatea ionului de hidrogen este linear în domeniul $(10^{0,3}—10^{-4})$ mol/dm³. Panta medie a fost computerizată la 44,5 mV/modificare de decadă, la 20°C. Timpul de răspuns dinamic pentru schimbarea activităţii ionului de hidrogen a fost de un minut în domeniul 10^{-1} la 10^{-4} mol/dm³, dar cîteva minute peste 10^{-1} mol/dm³. La activităţi ale ionului de hidrogen sub 10^{-6} mol/dm³, panta potenţialului de electrod în funcţie de activităţile ionului de hidrogen cade totdeauna la zero şi electrodul încetează a fi funcţional. Interferenţa diferiţilor cationi asupra activităţii de circa 0,1 mol/dm³ poate fi ignorată în timpul determinării activităţilor ionului de hidrogen la *p*H sub 3. Au fost comparate o serie de proprietăţi fizice şi chimice (temperatura de tranziţie, temperatura de înmuiere, dilatarea termică, durabilitatea chimică şi rezistenţa membranei) ale unor sticle cu fosfat de litiu, toate avînd 50% P_2O_5.

NOMURA, T. şi NAKAGAWA, G., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 12, dec. 1983, p. 3 632—3 634.

E.B.

Particularităţile complexante ale izomerilor de tirozină cu unii ioni de metale de tranziţie. Au fost determinate valorile termodinamice ale formării complecşilor de Mn(II). Co(II). Ni(II). Cu(II) şi Zn(II) ai *o*- şi *m*-tirozinei şi tirozinei simple prin metode *p*H-metrice şi, calorimetrice la 25°C, la o putere ionică I = 0,2 mol/dm³ KCl. Pe baza datelor termodinamice şi a comportării spectrale a complecşilor formaţi, autorii au arătat că, în cazul *m*-tirozinei şi al tirozinei, grupele hidroxilice fenolice nu intră în interacţiune directă cu ionii de metale nici chiar după deprotonarea lor. În acelaşi timp, *o*-tirozina, datorită aşezării sterice mai favorabile a grupelor sale donoare, este capabilă în domeniul de *p*H al deprotonării hidroxilului fenolic să formeze o legătură coordinativă de metal—fenoxid şi este probabilă chiar coordinarea simultană a tuturor celor trei grupe donoare.

KISS, T. şi GERGELY, A., Magy. Kém. Folyoirat **90**, nr. 2, febr. 1984, p. 49—54.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea cantităţilor mici de dioxid de sulf şi de trioxid de sulf în gazele de combustie şi reziduale. Metodele clasice de determinare analitică a cantităţilor mici de SO_2 şi SO_3 (1—5000 p.p.m.) în gazele de ardere şi diferite gaze reziduale nu sînt suficient de sensibile şi nu permit determinarea unor cantităţi de SO_2 sau SO_3 mai mici de 50 p.p.m. Au fost elaborate o serie de metode moderne de analiză, bazate pe metode fizice (absorbţia în IR şi UV), metode potenţiometrice şi cromatografice. Se descriu metodologiile de lucru, care sînt cu mult mai precise şi mai rapide în comparaţie cu metodele uzuale, aplicate în prezent.

SVOBODA, K., HARTMAN, M., Chem. Prům., **34/59**, nr. 2, febr. 1984, p. 90—96.

G.G.

Determinarea rapidă directă a borului din boruri prin absorbţie atomică. Au fost determinate condiţiile optime pentru dizolvarea rapidă a borurilor de wolfram, titan, crom, zirconiu şi molibden în amestecuri de $HF—HCl—HNO_3$, la presiuni ridicate, în autoclave de laborator, la temperaturi de 150—158°C. În aceste condiţii, borurile greu solubile WB, TiB_2, CrB_2, ZrB_2, MoB şi MoB_2, trec în soluţie în intervale de timp de maximum 50 minute. În soluţiile obţinute, borul se determină prin absorbţie atomică, la lungime de undă λ = 249,7 nm. Abaterea standard a metodei, în cazul unor conţinuturi de bor de 4—30% B în probe, este de 1—2,1%.

MIHAILOVA, M., Him., Ind. (R.P.B.), nr. 3, mart. 1984, p. 111—113.

G.G.

Determinarea, pe cale automată, a hidrocarburilor clorurate din apă, prin cromatografia de gaze. Clorura de vinil poate fi produsă prin dehidroclorurarea 1,2-dicloretanului. Prezenţa acestor doi compuşi în cantităţi mai mari în procesul de producţie reprezintă o cauză de poluare potenţială datorită cantităţilor mari de apă de răcire folosite în proces. Datorită sensibilităţii şi selectivităţii, cromatografia de gaze este cea mai adecvată tehnică analitică pentru determinarea hidrocarburilor clorurate în soluţii apoase. Autorii au folosit pentru această determinare un cromatograf de proces echipat cu un detector de ionizare de flacără şi două coloane, o valvă cu şapte căi, special modificată, şi un sistem de evaporare la temperatură joasă. În prima coloană este reţinută apa, iar în a doua coloană sînt reţinuţi compuşii organici. Metoda a fost verificată şi aplicată timp de doi ani într-o instalaţie de fabricare a clorurii de vinil din 1,2-dicloretan. Nivelul de determinare atît pentru clorura de vinil, cît şi pentru 1,2-dicloretan este de circa 0,5 mg/l, suficient pentru un control eficient. Separarea şi determinarea altor hidrocarburi clorurate, prezente în proces, se pot realiza prin folosirea unei alte configuraţii a cromatografului de gaze.

ZILIO GRANDI, F., BAZEI, R. şi MAGELLI, A., Chim. Ind. (Milano), **66**, nr. 2, febr. 1984, p. 73—77.

E.B.

Determinarea cromatografică a argonului în gaze. A fost elaborată o nouă metodă cromatografică pentru determinarea argonului în gaze, care a fost aplicată pentru dozarea Ar în aer şi în gazele naturale. Metoda se bazează pe absorbţia probei de gaz analizate pe site moleculare de tipul CaA, supuse în prealabil la o uscare în vid, timp de opt ore, la temperatura de 180—200°C. Analiza cromatografică se efectuează la 20°C, folosind drept gaz-purtător heliul. Durata unei analize este de 20 minute.

TAGHINŢEVA, G. P. şi SOBOLEVA., E. F., Zav. Lab., **49**, nr. 12, dec. 1983, p. 10.

G.G.

Factorii influenţînd dezvoltarea analiticii farmaceutice. Articolul oferă o privire de ansamblu asupra direcţiilor de dezvoltare a chimiei analitice farmaceutice. În ultimele decenii au cunoscut o dezvoltare intensă în special metodele de control cu caracter fizic, fizico-chimic şi biologic. Întregul proces al cercetării, precum şi al fabricării de medicamente necesită informaţiile analitice. Standardele, printre care în primul rînd farmacopeele, dezvoltă în mare măsură procedeele analitice. Punerea în circulaţie a unor medicamente noi este legată de elaborarea metodelor de control al acestora. În sfîrşit, ramuri interdisciplinare ale ştiinţei, cum sînt chimia clinică şi chimia alimentară, contribuie şi ele la dezvoltarea chimiei analitice farmaceutice.

NIKOLICS, K., Magy. Kém. Lapja **39**, nr. 2, febr. 1984, p. 67—70.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Extracţia sulfatului de uranil cu ajutorul aminelor primare. S-a stabilit că aminele primare pot extrage sulfatul de uranil, $UO_2(SO_4)x$, atît din medii care conţin acid sulfuric, cît şi din soluţii neutre. În experimentări s-a folosit pentru extracţie 1,1', 1''-trialchilmetilamina, obţinută prin separarea din amestecul de amine a fracţiunii cu punctul de fierbere de 160—165°C. Pe baza datelor experimentale a fost elaborat un model matematic al procesului cercetat, care a fost verificat ulterior prin date practice. S-au trasat diagrame care descriu variaţia randamentului de extracţie a sulfatului de uranil în funcţie de concentraţia H_2SO_4 din soluţie şi izotermele procesului.

URNKA, M., BIZEK, V., NEKOVAŽ, P. ş.a., Chem. Prům., **34/59**, nr. 3, mart. 1984, p. 128—133.

G.G.

Electroliza soluţiilor alcaline cu zinc şi galiu. În practica obţinerii galiului metalic prin electroliză, prezintă interes procesul de depunere catodică a Ga din soluţii alcaline. S-au cercetat experimental procesele catodice care au loc în timpul electrolizei soluţiilor de galat de sodiu şi a soluţiilor mixte de galat şi zincat de sodiu, cu depunerea galiului pe catozi din nichel şi din oţel inoxidabil. S-au supus la electroliză soluţii cu 0,35 g/l Ga şi soluţii mixte cu 0,35 g/l + 1,36 g/l Zn. S-a stabilit că introducerea în soluţiile de galat a zincului uşurează deplasarea potenţialului de depunere catodică a galiului spre valori pozitive şi diminuează apariţia fenomenelor de difuziune, care produc dificultăţi la descărcarea ionilor de galat.

HAIAK. V. G., IAŢENKO, S. P., DIEV. V. N. ş.a., Ţvet. Metalli, nr. 12. dec. 1983, p. 29—31.

G.G.

Prepararea, proprietăţile, structura şi utilizarea compuşilor de triclorsulfoniu de tip $SCl_3{}^+A^-$. Compuşii clorurii de sulf (IV) cu alte halogenuri conţin sulful sub formă de cationi de triclorsulfoniu. Compuşii de $SCl_3{}^+$ cu anioni de clor rezultă prin împreunarea directă a clorurilor cu SCl_4 şi la schimbul de oxigen sau de sulf cu clor din oxizi, respectiv sulfuri. În prezenţă de acid fluorhidric se obţin compuşi cu anioni de fluor. Prin înlocuirea anionului Cl^- din $SCl_3{}^+Cl^-$ cu anioni de halogen — metalat, interacţiunea covalentă scade şi stabilitatea termică a compuşilor ionogeni creşte. Cationul $SCl_3{}^+$ este pus în evidenţă prin studii de IR, Raman şi NOR. În cazul unor compuşi se dispune şi de analize structurale prin raze X. Din spectrele ^{35}Cl-NOR reiese interacţiunea interionică diferită din asemenea compuşi. Există o corelaţie între valoarea medie a frecvenţei de cation-^{35}Cl şi diferenţa de electronegativitate M-hal a anionilor. Compuşii de triclorsulfoniu sînt sisteme de clorurare eficiente. Comportarea diferită la descompunerea termică a $SCl_3{}^+ + AlCl_3{}^-$ şi a $SCl_3{}^+ FeCl_4{}^-$ poate servi la separarea $AlCl_3$ de $FeCl_3$. Prin intermediul compuşilor $SCl_3{}^+$ se pot obţine fluoruri metalice anhidre.

KOLDITZ, L., MOYA, TH., CALOV, U., KRAVČENKO, E. A. şi BUSLAEV, I. A., Z. Chem., **24**, nr. 2, febr. 1984, p. 51—56.

A.W.

Studiul comparativ al complecşilor cu liganzi micşti hidroxi-fluorură şi hidroxi-sulfură de aluminiu (III) şi galiu (III). S-a studiat posibilitatea formării complecşilor micşti de metal — hidroxi — fluorură şi metal — hidroxi — sulfură în soluţii alcaline de aluminat şi galat. S-au utilizat metode pH-metrice, p_S-metrice (folosind un electrod sulfuro-selectiv) şi spectrofotometrice. S-a constatat că numai Al(III) formează complecşi cu liganzi micşti cu ionul fluorură. În domeniul de concentraţie studiat. echilibrul poate fi descris prin constanta $K_m = [Al(OH)_3F^-]\,[OH]^-/\,[Al(OH)_4^-]\,[F^-]$. $\lg K_m = 2{,}20 \pm 0.13$. Galiul (III) nu formează un complex similar în aceleaşi condiţii; totuşi, s-a observat formarea unui complex mixt de hidroxid — sulfură în cazul galiului (III) în sensul constantei $K'_m = [Ga(OH)_2S^-]\,[OH^-]\,/\,[Ga(OH)_4^-]\,[HS^-]$, $\lg K'_m = -1{,}72 \pm 0{,}08$. În sistemul aluminat — sulfură nu se constată o asemenea interacţiune. Comportarea diferită a celor doi ioni metalici faţă de ionul de fluorură tipic „hard" şi ionul sulfură tipic „soft" poate fi interpretată prin caracterul diferit al ionilor de Ga^{3+} şi de Al^{3+}. Astfel, Al^{3+} este un ion tipic „hard", dar Ga^{3+} poate forma complecşi şi cu liganzi „soft" cu sarcină. În acest caz, Ga^{3+} prezintă o oarecare asemănare cu ionul Zn^{2+}, care are de asemenea o structură electronică d^{10}.

TÓTH, I., ZÉKÁNY, L., şi BRÜCHER, E., Magy. Kém. Folyoirat, **90**, nr. 1, ian. 1984, p. 33—38.

A.W.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza unor derivaţi ai alcoolilor şi acizilor carboxilici cu catene lungi. Sînt descrise metodele de sinteză a mai multor azoturi, diimide şi azodiformaţi, plecînd de la acizi graşi şi alcooli cu catene lungi. Aceşti compuşi reactivi pot fi utilizaţi ca agenţi întăritori termici şi fotochimici sau ca aditivi pentru plastice. S-a caracterizat activitatea de suprafaţă a compuşilor studiind comportarea lor la distribuţia în monostrat pe apă. Spre deosebire de azo derivaţi şi azoturi cu o singură catenă, care produc monostraturi bine definite la toate temperaturile, diacil-diimidele şi dialchilazodiformaţii cu substituenţi cu catene lungi se repartizează în monostraturi instabile. Se poate

demonstra prin I.R şi spectrometric de masă că fotoreacţia monostratului de octadecanoil-azidă conduce la un amestec de produse care provin dintr-un intermediar izocianat.

HOLDEN, D. A., Can. J. Chem., **62**, nr. 3., mart. 1984, p. 574—579.

T.S.

Reacţii fotochimice ale 2-(dimetilcarbamil)chinolinelor. Au fost investigate reacţiile fotochimice ale 2-(dimetilcarbamil)chinolinelor (1) în diferiţi solvenţi şi natura produselor intermediare intervenite în reacţii. Iradierea 2-(dimetilcarbamil)chinolinelor în atmosferă de azot conduce la două produse: 2-(metilaminoacetil)chinoline (2) şi 2-metil-1H-pirolo(3,4-b)-chinolin-3(2H)-one (3). Distribuţia randamentelor în (2) şi (3) în acetonitril sau benzen se modifică remarcabil prin introducerea unui atom de clor substituit în poziţia 4 a nucleului chinolinic. Un substituent metil nu are influenţă semnificativă. În ciclohexan sau etanol, randamentele sînt foarte mici. Iradierea 2-(dimetilcarbamil) chinolinelor în atmosferă de oxigen conduce la 2-(metilcarbamil)chinoline (4) ca produs major şi (2) şi (3) ca produse minore. Se discută mecanismul reacţiilor.

ONO, I şi HATA, N., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 12, dec. 1983, p. 3667—3671.

E.B.

Adiţia N,N-dibromobenzensulfonamidelor la oleaţi şi elaidaţi de metil şi trans-2-hexadecenoaţi. 2. Adiţia de N,N-dibromobenzensulfonamide la metil-*cis*/*trans*-9-octadecenoaţi şi metil-*trans*-2-hexadecenoaţi duce la dibromurile, bromhidrinele şi *treo*/*eritro*-α-brom-N-benzensulfonamido-aducţii vicinali corespunzători. *Treo*/*eritro*-9(10)-brom-10(9)-(N-benzensulfonamido) octadecanoaţii izomeri sînt amestecuri neseparabile, în timp ce 2(3)-bromo-3(2)-(N-benzensulfonamido)hexadecanoaţii au fost separaţi prin cromatografie pe coloană. Configuraţia aducţilor *treo* şi *eritro* s-a stabilit prin conversia lor în *cis*- şi *trans*-aziridine. Structurile produselor au fost stabilite prin studii spectrale.

AHMAD, N. F. şi OSMAN, S. M., Fette-Seifen-Anstrichmittel **86**, nr. 2, febr. 1984, p. 51—55.

A.W.

Clorurarea parafinelor într-un reactor pelicular. În vederea obţinerii în mod predominant a monoclorparafinelor, s-a cercetat clorurarea parafinelor cu clor gazos într-un reactor pelicular din sticlă, cu diametrul de 0,039 m şi înălţimea de 2,78 m. Reactorul era răcit în exterior cu o manta cu apă. Încercările s-au efectuat la temperaturi de 40; 50 şi 60°C, la debite de clor gazos care au variat între 16 şi 33 $m^3/s.10^{-6}$. S-a stabilit că în tipul de reactor folosit, reacţia de clorurare are loc cu randamente mari (90—93%) şi cu un grad de selectivitate ridicat.

KARAGJOZOV, C., PRODANOV, E. şi DINOV, A., Chem. Prûm., **34/59**, nr. 3, mart. 1984, p. 141—143.

G.G.

Oxidarea α-pinenului în prezenţa sărurilor paladiului bivalent, cu rolul de catalizatori. S-a cercetat oxidarea în faza lichidă a α-pinenului în prezenţa catalizatorilor pe bază de $PdCl_2—CuCl_2$, în soluţiile apoase de acizi (HCl, $HClO_4$, H_3BO_3, CH_3COOH) şi în solvenţi organici (C_6H_5Cl, C_6H_6, C_2H_5, dimetilsulfoxid, tetrahidrofuran formamidă, dimetilformamidă). S-a constatat desfăşurarea a două reacţii paralele: oxidarea α-pinenului şi izomerizarea acestuia în mediu acid. S-au obţinut predominant derivaţi monooxigenaţi, în special compuşi alilici de oxidare a α-pinenului: verbenona şi verbenolul. Identificarea compuşilor sintetizaţi s-a făcut cu ajutorul cromatografiei de gaze.

DIMITROV, D. V., SIRAKOVA, V., ANGHELOV, V. şi STEFANOVA, R. Him. Ind. (R.P.B.), **56**, nr. 2, febr. 1984, p. 54—56.

G.G.

Actualul stadiu al chimiei organofluorsilicaţilor. Organofluorsilicaţii (OPS) sînt o nouă clasă de compuşi cu utilizări universale în sinteze. Articolul abordează mai întîi prepararea şi proprietăţile OPS, tratînd prepararea organopentafluorsilicaţilor (OPFSS) în apă, în lichide organice şi pe cale „uscată". Se discută apoi sintezele care se pot efectua cu OPFSS şi anume, sintezele în apă, cu săruri metalice (de Ag, Au, Hg, Pb, Sb, Bi, Co, Tl), cît şi cu silatrani, rezultînd compuşi organometalici, sintezele de hidrocarburi şi hidrocarburi halogenate, sintezele în lichide organice, în speţă cu săruri de metale (Ag, dar mai ales Pd) dînd compuşi organometalici, în prezenţa unor cantităţi catalitice sau stoichiometrice de săruri de Cu, cu acidul *m*-clorperbenzoic, cu halogeni şi N-bromsuccinimidă, cu pseudohalogeni, cu tetracianetenă (în sau fără lichide organice) şi fluorurările fără lichide organice. Autorul întrezăreşte perspectivele utilizării OPFSS pentru studiul reacţiilor în fază solidă, în chimia analitică, cît şi pentru sinteze de hidrocarburi ciclice sau oligomeri lineari. Ar fi posibil, de asemenea, ca reacţiile descrise pentru OPFSS să fie aplicabile şi în cazul organofluorgermanaţilor.

MÜLLER, R., Z. Chem., **24**, nr. 2, febr. 1984, p. 41—51.

A.W.

Studii asupra antibioticilor peptidice. 45. Sintezele unor analogi de gramicidină S cu structuri de macrocicluri. Pentru investigarea relaţiei între structură şi activitate antibacterială au fost aleşi nişte compuşi-model, avînd modificaţii faţă de structura Gramicidinei S (GS), şi anume: numărul de resturi de amino-acizi a fost crescut de la 10 la 14; numărul de resturi de ornitil a fost crescut de la 2 la 4; în afară de resturile de prolil din poziţia 7,7', resturile de prolil au fost înlocuite cu resturi de sarcosil sau cu resturi de glicil. Compuşii-model au fost: ciclo(-Leu-Orn-Leu-Orn-Leu-D-Phe-Pro-)$_2$ (P-12), ciclo(-Leu-Orn-Leu-Orn-Leu-D-Phe-Sar-)$_2$ (S-12) şi ciclo(-Leu-Orn-Leu-Orn-Leu-D-Phe-Gly-)$_2$ (G-12). Tetradecapeptidele ciclice protejate au fost obţinute printr-o reacţie de ciclizare a azidelor de tetradecapeptide lineare în piridină. Hidrogenoliza peptidelor ciclice protejate conduce la tetraclorhidraţii cristalini ai analogilor. Au fost efectuate spectrele de dicroism circular. Ele au fost similare ca formă pentru analogii cu 7,7'-Pro sau 7,7'-Sar cu cel pentru GS, pe cînd analogul cu 7,7'-Gly are un spectru puţin diferit faţă de cel al GS. Analogul cu 7,7'-Pro manifestă activitate antibacterială mai puternică faţă de unele bacterii gram-negative decît GS, pe cînd la analogii cu 7,7'-Sar sau 7,7'-Gly, ea este mai slabă.

ANDO, S., TAKIGUCHI, H. şi IZUMIYA, N., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 12, dec. 1983, p. 3781—3785.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Cu privire la măsurarea difuzivităţii picăturilor într-un flux inelar de amestecuri gaz—lichid. Se prezintă o metodă de măsurare directă a coeficientului de difuzivitate turbulentă a unor picături antrenate de un gaz într-un sistem de flux bifazic cu regim inelar. Metoda adoptată pentru analiza unor amestecuri experimentale se bazează pe folosirea unui model simplu de difuziune pentru descrierea transferului picăturii. Modelul poate fi adoptat numai pentru viteze mari ale gazului. Din valoarea coeficientului de difuzivitate se poate deduce apoi coeficientul de depunere a picăturii, cu presupunerea că fenomenul care controlează depunerea este difuziunea prin miezul gazului turbulent. Rezultatele obţinute indică că presupunerea poate fi acceptată la viteze mari ale gazului şi că difuzivitatea picăturilor este influenţată de concentraţia lor în flux.

TOGNOTTI, L. şi ANDREUSSI, P., Ing. Chim. Ital., **20**, ian.-febr. 1984, p. 1—7.

E.B.

Cu privire la dispersarea în cîmpuri de turbulenţă cu mare densitate de energie. Obţinerea de dispersii lichid—lichid se produce în cîmpuri de turbulenţă atunci cînd faza continuă şi cea discontinuă au vîscozitate mică. Energia introdusă în sistem este transformată în spaţiul de dispersie în energie de turbulenţă. Se formează un spectru de vîrtejuri care este format din vîrtejuri grosolan şi fin turbulente. Dispersia în cîmpuri turbulente cu înaltă densitate de energie este un proces în două etape. Dispersarea primară este cauzată de forfecarea vîscoasă între două vîrtejuri convergente, purtătoare de energie. La dispersarea secundară a particulelor se deosebesc două domenii: dispersarea este cauzată de fluctuaţii de presiune a unor vîrtejuri fin turbulente, cînd diametrul Sauter este mai mare decît microscara

turbulenței, cazul obținerii de particule în domeniul mm; dispersarea este cauzată prin forfecarea viscoasă a particulelor între două vîrtejuri convergente fin turbulente, cînd diametrul Sauter este egal cu microscara turbulenței, cazul obținerii de particule în domeniul μm. Un exemplu pentru primul caz este obținerea de dispersii cu ajutorul unor agitatoare cu turație mare, iar un exemplu pentru cel de-al doilea caz este obținerea de dispersii ulei în apă stabile folosind omogenizatoare cu presiune mare.

MOHR, K.-H., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 4, apr. 1984, p. 157—159.

E.B.

Cercetări cu privire la separarea de substanțe: aplicarea modelului UNIFAC la sisteme cu amide ciclice N-alchilsubstituite. Între solvenții selectivi amidici, deosebită importanță a dobîndit clasa amidelor ciclice N-alchil-substituite. Pentru alegerea solvenților și pentru modelarea termodinamică a proceselor de separare este necesară cunoașterea coeficienților de activitate. Datorită lipsei de parametri de interacțiune pentru grupa de amide, calcularea în prealabil a acestora pe baza modelului UNIFAC nu poate fi încă efectuată în prezent. Autorii, în lucrarea lor, au urmărit acest scop. Folosind date de echilibru vapori—lichid pentru sisteme binare cu M-metil-2-pirolidonă (NMP) și N-metil-caprolactamă (NMC) ei au estimat 28 de perechi de parametri de interacțiune UNIFAC pentru trei diferite variante de grupe structurale amidice. S-a constatat că comportarea la echilibru în faze vapori—lichid poate fi estimată pe două căi: fie considerînd întreaga moleculă de amidă ca o grupă UNIFAC, fie considerînd molecula divizată conform definiției grupei „N(Alchil)CO", care este aplicabilă amidelor ciclice N-alchil-substituite. De asemenea se consideră că grupa structurală dimetilformamidă „DMF-2", adică N,N-dialchilformamidă, poate fi aplicată pentru descrierea calitativă, corectă, a sistemelor NMP și NMC în echilibru vapori—lichid. Prin parametrii determinați a fost lărgit domeniul structural de aplicare a modelului UNIFAC.

SARIUS, A., GERSTENBERGER, K., HRAHETZKY, G., HAUTHAL, W. H. și FREYDANK, H., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 4, apr. 1984, p. 159—163.

E.B.

O comparație între metodele de caracterizare a compoziției granulometrice a produselor cristaline. A fost efectuată o analiză comparativă a celor mai uzuale metode de determinare a compoziției granulometrice a produselor cristaline. Au fost deduse expresiile matematice care descriu compoziția granulometrică dedusă prin trei metode diferite, precum și formulele auxiliare pentru determinarea parametrilor caracteristici pentru fiecare metodă. Se descrie modul de prezentare a rezultatelor analizelor granulometrice, precum și modul de reprezentare grafică a acestora. Datele teoretice obținute pot fi utilizate atît pentru proiectarea cristalizoarelor, cît și în practica producerii unor materiale cristaline cu o granulație dorită.

BROUL, M., Chem. Prům., 34/59, nr. 2, febr. 1984, p. 69—74.

G.G.

Granularea în malaxoare de mare viteză. În scopul elucidării influenței parametrilor de proces și de produs asupra creșterii granulei în timpul fazei de malaxare, se examinează un proces de granulare la scară pilot într-un malaxor de mare viteză, ca materii de bază utilizîndu-se fosfat acid de calciu și lactoză. Se urmărește pentru ambele substanțe efectele timpului de malaxare, a vitezei agitatorului, a automatizării, adăugării soluției de liant asupra creșterii granulei și distribuției de lichid și se investighează efectele cantității de soluție de liant adăugată, în cazul fosfatului de calciu, s-a constatat că viteza de creștere a granulelor de fosfat de calciu în timpul malaxării crește la o mică creștere a conținutului în umiditate și la o viteză mai mare a agitatorului. De asemenea, s-a constatat că mărimea granulei crește considerabil în timpul procesului de malaxare. Granularea lactozei este mai puțin influențată de condițiile de proces prezentînd granule aproape constante în timpul procesului de malaxare. Creșterea mărimii granulei în timpul acestui proces depinde deci de natura materiilor prime. Mecanismul creșterii poate fi descris ca o formare inițială de aglomerate în timpul umectării și este influențată de către conținutul în umiditate și, în mai mică măsură, de viteza agitatorului. În cazul ambelor substanțe, creșterea controlată și mărimea granulei uniforme ca și adăugarea în bune condiții a fazei lichide pot fi obținute numai cînd distribuția de lichid este omogenă, ceea ce se poate asigura numai prin automatizarea acestei operațiuni.

von BICKEL, H. ș.a., Pharm. Ind. 46, nr. 1, ian. 1984, p. 85—101.

M.M.

Combustia catalitică a gazelor reziduale. Combustia catalitică a gazelor reziduale care conțin vapori organici permite economisirea unei cantități semnificative de energie în comparație cu combustia de facă, prin scurtarea timpului de contact și temperatura scăzută de operare. Cînd conținutul de materii organice din gazele reziduale este mai mare decît cel pentru echilibrul termic al utilajului, reactorul de combustie prezentat în lucrare poate recupera parțial din căldura degajată prin oxidarea catalitică, în curent de aer, a vaporilor (hidrocarburi, alcooli, cetone). Căldura recuperată poate fi utilizată într-un număr de aplicații în cadrul factorilor de operare din reactorul de combustie.

SALVI, G., Riv. dei Comb., 37, nr. 11—12, noiem-dec. 1983, p. 304—315.

T.S.

Electrodializa — un procedeu cu membrană cu multe posibilități de aplicare. Electrodializa este un procedeu simplu și economic care a dobîndit însemnătate pentru desalinizarea apei de mare și apelor salmastre. La acest procedeu, cu ajutorul forței cauzate de o diferență de potențial electric și a unor membrane selective pentru ioni, componentele ionogene dintr-o soluție apoasă sînt separate de componentele fără sarcină. Articolul descrie principiul electrodializei și parametrii fundamentali ai procesului, precum și aplicații, cu interes tehnic și economic, ale electrodializei în afară de obținerea de apă potabilă: în industria farmaceutică și cea alimentară, la purificarea unor ape reziduale speciale, apoi ca sursă de ioni H^+ pentru regenerarea fără apă a unor rășini schimbătoare de ioni încărcate cu ioni de metale, la îndepărtarea ionilor carbonat din apă de mare etc. De asemenea, printr-o disociere forțată a apei pe membrane bipolare, cu ajutorul electrodializei, se poate realiza o producție foarte economică de acizi și baze din sărurile respective.

STRATHMANN, H. și CHMIEL, H., Chem.-Ing.-Teh., 56, nr. 3, mart. 1984, p. 214—220.

E.B.

Proiectarea unui arzător cu flacără cufundată. În combustorii cu pat fluidizat trebuie să se atingă o „temperatură de ardere" la pornire, cu ajutorul unei surse exterioare de căldură, înainte ca să meargă combustia de la sine. În articol se prezintă pentru acest scop un arzător cu flacără cufundată, adecvat mai ales pentru combustori cu pat fluidizat. Flacăra arzătorului este stabilizată de un disc montat pe tubul de alimentare pentru combustibil și se găsește într-o cameră de combustie cilindrică cu pereți răciți cu apă. Puterea nominală a arzătorului este 70 kW. Fluctuațiile patului nu afectează stabilitatea flăcării de la puterea cea mai joasă pînă la puterea nominală. De asemenea nu se formează produse de ardere incompletă, la temperaturi suficient de joase, pentru a se putea evita înmuierea solidului granulat care formează patul. Alt avantaj îl prezintă faptul că arzătorul nu se înfundă cu materiale solide.

D'AMORE, M., DI MURO, N. și FILIA, M., Ing. Chem. Ital., 20, nr. 1—2, ian.-febr. 1984, p. 8—11.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Fabricarea soluțiilor de hidroxid de amoniu prin procedeul cu recirculație și prin procedeul în film subțire. Se descrie procedeul de fabricare a hidroxidului de amoniu prin metoda bazată pe absorbția NH_3 gazos și recirculația soluțiilor și se compară acest procedeu cu cel bazat pe utilizarea coloanelor de absorbție cu film subțire de lichid. Se arată că, prin aplicarea procedeului de sinteză

cu coloane peliculare, se reduc pierderile de amoniac cu circa 80%, consumul de energie — cu circa 60%, concomitent putînd fi recuperate 67% din căldura reacţiei exoterme de absorbţie a NH_3. Se dau schemele de principiu ale celor două tipuri de instalaţii.

HAJDUK, J., Chemik (R.P.P.), 36, nr. 12, dec. 1983, p. 320—321.

G.G.

Noi concepte de proiectare şi de ingineria procesului pentru producerea hidrogenului prin electroliză. Obţinerea hidrogenului prin electroliză a redobîndit importanţă într-o serie de ţări. Stadiul actual al tehnicii în acest domeniu se caracterizează, însă, prin costuri prea mari de producţie şi de investiţii, precum şi prin consumuri ridicate de energie. În general, lucrările de dezvoltare sînt concentrate mai ales asupra electrolizei apei alcaline. Noutăţi esenţiale sînt: introducerea unei aşezări „fără distanţă" a electrozilor şi diafragmelor; ridicarea temperaturii procesului, ceea ce se poate realiza prin dezvoltarea şi introducerea unor noi materiale pentru diafragme, rezistente la coroziune; o micşorare sensibilă a supratensiunii anodice şi celei catodice prin găsirea unor noi electro-catalizatori. Pentru descompunerea electrolitică a apei s-au dezvoltat pînă în prezent trei variante, principial diferite: electroliza apei cu electrolizi alcalini, apoşi, folosind o diafragmă microporoasă în vederea separării spaţiului catodic de cel anodic; electroliza apei după procedeul SPE, care foloseşte ca electrolit o membrană schimbătoare de ioni, conducătoare de protoni, şi ca membrană ce împarte celula electrolitică; electroliza vaporilor de apă, la temperatură ridicată, care lucrează la 800—900°C, electrolitul fiind o ceramică conducătoare de ioni de oxigen. Sînt indicate unele implicaţii economice ale noutăţilor în electroliza apei alcaline în tehnică.

WENDT, H., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 4, apr. 1984, p. 265—272.

E.B.

Obţinerea de hidrogen din hidrocarburi. Progrese şi tendinţe de dezvoltare la sinteze şi purificare. Pentru obţinerea de hidrogen există două surse de importanţă industrială, anume apa şi hidrocarburile. În general, din hidrocarburi C_nH_m se obţin endoterm H_2 şi CO: $C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n + m/2)H_2$. Dacă se ţine seamă şi de reacţia Shift exotermă: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$, rezultă pentru 1 mol C_n exact ($3n$ + 1 mol H_2). Cea mai mare parte de hidrogen se obţine astăzi prin reformarea vaporilor unor hidrocarburi uşoare. În cazul cînd se urmăreşte numai obţinerea de hidrogen pur, după acest procedeu, atunci, pe lîngă scindarea endotermă a hidrocarburilor cu apă, este efectuată şi reacţia Shift exotermă. Oxidarea parţială a unor uleiuri grele şi a unor reziduuri de uleiuri este aplicată în industrie pentru obţinerea de hidrogen şi gaz de sinteză. Spre deosebire de reformarea vaporilor, care porneşte de obicei de la materii prime „pure", oxidarea parţială permite folosirea de combustibili gazoşi cu sulf şi de hidrocarburi lichide cu sulf, metale şi cenuşă. În ambele cazuri, purificarea gazelor a putut fi simţitor îmbunătăţită. Obţinerea de hidrogen din gaze cu conţinut de hidrogen reprezintă o formă indirectă de obţinere de hidrogen din gaze. Gazele reziduale care, în mod crescînd, au devenit surse de hidrogen, provin din următoarele surse: coxerii şi furnale; procese de rafinerii, mai ales procese de cracare termică şi cracare catalitică, precum şi procese de reformare şi hidrogenare catalitice; procese petrochimice, cum sînt procesele de cracare pentru obţinerea de olefine sau cele de piroliză pentru obţinerea de acetilenă; sinteze chimice, cum sînt sinteza amoniacului, sinteza metanolului şi diferite procese de hidrogenare. Procedeele pentru recuperarea hidrogenului (şi a produselor secundare) din gazele provenite de la aceste surse sînt procedeele la temperaturi joase şi procedeele absorbtive şi adsorbtive. Poluarea mediului înconjurător la obţinerea oxigenului pe cale industrială este cauzată mai ales de emisiunile de CO_2 şi căldură. Economicitatea producţiei de hidrogen este determinată în esenţă de preţul şi disponibilitatea materiilor prime.

LOHMÜLLER, R., Chem.-Ing.-Teh., 56, nr. 3, mart. 1984, p. 203—213.

E.B.

Piroliza şi transformarea talajului de lemn în cărbune activ. La activarea pirolizatului de la deşeuri de lemn pentru obţinerea de cărbune activ, condiţiile de reacţie pot fi optimizate în ceea ce priveşte temperatura şi timpul de activare, în funcţie de caracteristicele cerute produsului final. Cărbunele epuizat poate fi supus unei regenerări şi unei reactivări. Consideraţii energetice şi economice fac deosebit de atractivă reciclarea cu reactivare. Folosind ca materie primă rumeguş de lemn şi aplicînd un proces de piroliză la 400°C, urmat de o activare cu CO_2, se poate obţine un cărbune activ cu o activitate similară cărbunilor activi comerciali. Întregul proces piroliză—activare este slab endotermic. Cărbunele activ obţinut a fost caracterizat prin izoterma de absorbţie cu albastru de metilen.

ONOFRIO, M., GOZZELINO, G. şi FASOLI, U., Chim. Ind. (Milano) 66, nr. 2, febr. 1984, p. 84—89.

E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Produse intermediare organice cu conţinut de oxigen din gaz de sinteză. O privire de ansamblu. 2. Obţinerea etilenglicolului din gaz de sinteză prin intermediul metanolului sau formaldehidei. În continuarea studiului lor, autorii prezintă consideraţii cu privire la obţinerea etilenglicolului prin aşa-numite procedee indirecte folosind produse dependente de gaz de sinteză, cum sînt metanolul sau formaldehida. Aceste procedee conduc, practic, la glicolaldehidă, acid glicolic sau esteri ai acidului oxalic, care, prin hidrogenare, pot fi trecute uşor în etilenglicol. Astfel, sînt discutate hidroformilarea formaldehidei, carbonilarea formaldehidei şi carbonilarea oxidativă a metanolului. Se consideră că procedeele indirecte, peste metanol sau formaldehidă, prezintă avantaje considerabile şi şanse mai bune faţă de procedeele de sinteză directă din gaz de sinteză.

NOWAK, S., EICHHORN, I., OHME, I. şi LÜCKE, B., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 4, apr. 1984, p. 144—147.

E.B.

Dietilbenzenul — metode de fabricare şi utilizări. Dietilbenzenul (DEB), format dintr-un amestec de izomeri meta-, orto- şi para-, este principala materie primă pentru producerea divinilbenzenului, folosit în special pentru fabricarea schimbătorilor de ioni. Se prezintă posibilităţile de extindere a utilizărilor DEB şi se analizează comparativ procedeele de fabricare ale DEB, aplicate în prezent.

WROBEL, J. şi SZUBA, T., Chemik (R.P.P.), 36, nr. 12, dec. 1983 p. 314—316.

G.G.

Procesul de dezalchilare a toluenului pînă la benzen. Se analizează comparativ următoarele procedee de producere a benzenului, folosind drept materii prime hidrocarburile alchilaromatice: dezalchilarea termică; hidroalchilarea; conversia cu vapori de apă; dezalchilarea oxidantă. Se apreciază drept deosebit de avantajos procedeul bazat pe conversia hidrocarburilor aromatice cu vapori de apă, folosind catalizatori de rodiu. Avantajele acestui procedeu sînt: nu necesită utilizarea hidrogenului; se poate realiza la temperaturi relativ joase; drept subprodus rezultă gazul de sinteză.

OGONOWSKI, J., Przem. Chem., 36, nr. 12, dec. 1983, p. 316—319.

G.G.

Intensificarea procesului de producţie a dimetiltereftalatului. Într-o instalaţie productivă de dimetiltereftalat (DMTF) s-a realizat o considerabilă mărire a eficienţei procesului prin următoarele măsuri: înlocuirea catalizatorilor de cobalt prin catalizatori Co-Mn; modificarea regimului termic în faza de preîncălzire; modificarea sistemului de alimentare cu materie primă; urmărirea analitică riguroasă a tuturor fazelor procesului cu ajutorul cromatografiei de gaze. În urma măsurilor luate, productivitatea instalaţiei a crescut cu 8—10%, iar consumurile de materii prime au scăzut cu circa 4%.

KENAROV, D. şi ANGHELOV, D., Him. Ind. (R.P.B.), nr. 3, mart. 1984, p. 114—115.

G.G.

Examinarea parametrilor determinanţi ai mărimii particulelor de sulfametoxazol din microcapsule preparate printr-o nouă metodă de dispersie prin topire. Avînd în vedere că procesul dispersiei prin topire reprezintă una din metodele cele mai economice şi cu aplicabilitate industrială ale obţinerii de microcapsule, se analizează parametrii care influenţează mărimea particulelor de sulfametoxazol (3-sulfanilamino-5-metilizoxazol) din microcapsulele respective. Microcapsulele se obţin prin dispersarea suspensiei apoase de substanţă activă în alcool cetilic topit, emulsionat cu apă şi încălzit în prealabil la aceeaşi temperatură cu cea a suspensiei. Parametrii se examinează utilizînd o descriere de tip factorial prezentată tabelar, $N = 2^{4-1}$, iar mărimea medie a particulelor se calculează potrivit relaţiei $d = \frac{\Sigma x_i \, d_i}{\Sigma x_i}$ în care x_i este incidenţa procentuală a fracţiunilor de particule, iar d_i reprezintă valorile medii ale dimensiunilor sitei. Determinîndu-se conţinutul microcapsulelor în ingredient activ se constată că absorbanţa soluţiilor etanolice de sulfametoxazol de 96% la o lungime de undă de 272 nm este direct proporţională cu concentraţia în principiu activ.

DÉVAY, A. şi RÁCZ, I., Pharm. Ind. **46**, nr. 1, ian., 1984, p. 101—104

M.M.

Amestecuri ordonate suprasaturate pe bază de sorbitol. Se descrie prepararea unor amestecuri pe bază de sorbitol conţinînd vitaminele B_1, B_2 şi B_6. Aceste amestecuri prezintă o mare stabilitate fizică în condiţii de sitare cu ajutorul unui jet de aer. Cantitatea de particule fine de vitamine adsorbită pe suprafaţa particulelor de sorbitol depinde de structura acestora, tipul şi distribuţia granulometrică a vitaminei şi de cantitatea de vitamină. Particulele neregulate de sorbitol cu o suprafaţă structurală adsorb o cantitate mai mare de vitamine decît cele obişnuite. O saturaţie a sorbitolului cu vitamine este atinsă la următoarele concentraţii (particule neregulate / obişnuite): vitamina B_1: ~ 6%/ ~ 2%; vitamina B_2 > 20% / ~ 16%; vitamina B_6 : ~ 5% / ~ 2%. În cazul vitaminei B_2, o mărime mai mică a particulelor ajută la o viteză de absorbţie mai mare. Vitaminele fine acoperă complet suprafaţa sorbitolului. Neregularităţile suprafeţei sînt acoperite prin particule de vitamine într-un strat multiplu de adsorbţie. În final rezultă particule mai mult sau mai puţin regulate conţinînd vitamine. Teoria amestecurilor ordonate se bazează pe un monostrat de particule fine adsorbite pe suprafaţa particulelor purtătoare. Există o diferenţă între amestecurile ordonate şi tipul de amestecuri suprasaturate descrise de autori. Avînd în vedere că sorbitolul este un agent liant şi de diluare în comprimarea directă, amestecurile de vitamine—sorbitol ar putea fi utile în acest mod de condiţionare al vitaminelor, în special sub aspectul omogenităţii. De asemenea prezintă interes şi investigarea altor medicamente condiţionate în doze reduse.

LIST. P. H., Pharm. Ind. **46**, nr. 2, febr. 1984, p. 193—198.

M.M.

Dispersarea de pigmenţi în lacuri cu ajutorul unei mori cu bile şi agitator. 1. Morile cu bile şi agitator necesită la funcţionare un mare consum de energie: pe de o parte se necesită energie electrică pentru punerea în funcţiune a maşinii de dispersare, iar pe de altă parte, pentru protejarea materialului de măcinat de supraîncălzire se consumă apă de răcire. Ca urmare, a fost de dorit să se cerceteze corelaţia între consumul de energie şi succesul la dispersare aferent, folosind în acest scop o moară cu bile şi agitator, cu funcţionare rapidă şi continuă. S-a constatat că aproape întreaga capacitate de măcinare mecanică este trecută direct în căldură. Această căldură este îndepărtată în proporţie apreciată la 95%, prin intermediul apei de răcire. Proprietăţile aplicative ale lacurilor, cum sînt intensitatea culorii, gradul de luciu al suprafeţei, granulaţia şi viscozitatea, străbat o dezvoltare în funcţie de capacitatea de amestecare mecanică a aparatului. Curbele de dezvoltare au un aspect asemănător cu curbele de dezvoltare în dependenţă de durata de dispersare, dar la capacitate constantă de amestecare. Din aceste curbe de dezvoltare se pot deduce puterile de amestecare la care stările finale ale dispersărilor sînt, practic, atinse şi care, ca atare, nu trebuie depăşite în esenţă, din motive de rentabilitate.

WINKLER, J. şi DULONG, L., Farbe Lack, **90**, nr. 4, apr. 1984, p. 244—250

E.B.

Metode pentru sisteme integrate de filtrare. Avînd în vedere că microfiltrarea este din ce în ce mai utilizată, atît industrial, cît şi la nivel de cercetare, se analizează bazele teoretice ale celor două metode mai importante de testare a integrităţii acestor sisteme de filtrare şi anume: punctul de barbotare şi testul de difuziune. Punctul de barbotare, care corespunde la presiunea necesară forţării lichidului să iasă din porii membranei filtrante şi depinde de materialul filtrant, precum şi de alte criterii, singur nu furnizează o informaţie suficientă privind integritatea întregului sistem de filtrare. O informaţie mai bună privitoare la siguranţa filtrării se obţine combinînd această metodă cu testul de difuziune. Presiunea se calculează prin ecuaţia $P = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$, în care P este presiunea punctului de barbotare, σ — tensiunea de suprafaţă a lichidului, θ — unghiul de umectare, r — raza porului, iar testul de difuziune se bazează pe ecuaţia Fick, care măsoară volumul de gaz difuzat pe unitatea de timp. Potrivit acestei ecuaţii, volumul de gaz difuzat este direct proporţional cu presiunea diferenţială, coeficienţii de difuziune şi solubilitate şi indirect proporţională cu grosimea filmului de lichid (dependentă de grosimea membranei). Aplicarea celor două metode prezintă avantajul de a se putea testa simultan integritatea atît a materialului filtrant, cît şi a sistemului de filtrare în întregime.

KARBACHSACH, M., DRUGS MADE in Germany, **27**, nr. 1, 1984, p. 26—29.

M.M.

PETROCHIMIE

Oxid de etilenă. Înregistrarea unor creşteri limitate a capacităţilor mondiale de producţie a oxidului de etilenă sau chiar scăderea acestora pentru anumiţi producători, pune problema viabilităţii acestui intermediar. Recentele perfecţionări aduse procesului determină creşterea selectivităţii transformării etenei în oxid de etilenă de la 71—74% la 79—83%, în detrimentul vieţii catalizatorului. Un factor important de sporire a randamentului îl reprezintă înlocuirea aerului, ca agent de oxidare, cu oxigenul, această modificare fiind aplicabilă şi instalaţiilor concepute să funcţioneze cu aer. Variantele tehnologice de transformare a oxidului de etilenă în carbonat de etilenă, care rezolvă problema transportului putînd fi uşor cracat la oxid de etilenă sau hidrolizat la metiletilglicol, se apreciază că oferă noi posibilităţi de relansare a producţiei.

OZERO, B. J. şi PROCELLI, I. V., Hydroc. Process., **63**, nr. 3., mart. 1984, p. 55—61.

T.S.

Purificarea cu energie minimă a metanolului. Reducerea consumului de energie la distilarea metanolului are un efect apreciabil asupra consumului energetic pe tona de produs. Schemele convenţionale de purificare a metanolului din instalaţiile ce utilizează gazul de sinteză obţinut din metan cuprind o coloană de separare a componenţelor volatile (CO, CO_2, H_2, CH_4, N_2 dimetileteri, formiaţi, aldehide, cetone) şi o alta care are ca produs de vîrf metanolul, iar ca produse de blaz, etanolul, alcooli superiori şi apă. Schema propusă foloseşte în locul celei de-a doua coloane, două coloane în serie, prima lucrînd la presiune mai ridicată decît a doua, încît căldura de condensare de la prima coloană asigură energia necesară refierbătorului celei de-a doua coloane. Se apreciază că reducerea cu 60% a consumului energetic şi a pierderilor de metanol justifică creşterea valorii investiţiei.

THIAGARAJAN, N., ILGNER, H şi alţii, Hydroc. Process, **63**, nr. 3, mart. 1984, p. 89—91.

T.S.

COROZIUNE

Metodă de testare cu NaOH modificată pentru controlul valorii protecţiei anticorosive a straturilor subţiri de polimeri. Se descriu o metodă şi un dispozitiv, care permit efectuarea testării efectului de protecţie anticorosivă a peliculelor de polimeri aplicate pe suprafeţe metalice, faţă de agenţi anorganici. Drept exemplu se prezintă acţiunea picăturilor de NaOH. Dispozitivul elaborat permite observarea modificărilor ce au loc în absenţa atmosferei exterioare, în domeniul unei picături de NaOH aduse pe un strat de protecţie dintr-un polimer organic. Probele examinate se află într-o cameră de testare, care se poate închide, este umplută cu un gaz inert şi este prevăzută cu geamuri de vizare, sub fundul, confecţionat dintr-un material transparent, al camerei de testare fiind dispus un dispozitiv de iluminare, iar deasupra camerei fiind aşezat un dispozitiv optic de mărire, deplasabil. Dat fiind că în dispozitivul descris se pot urmări cu precizie modificările intervenite în timp (formarea de mici găuri, de bule), devine posibilă evaluarea cantitativă a valorii de protecţie anticorosivă a fiecărui strat protector. În cazul straturilor de polimer produse plamochimic pe plăcile de sticlă acoperite prin depunere de vapori de Al ale dispozitivelor de fixare a probelor de microscopie, grosimea de strat optimă determinată a fost de 120—160 nm.

MÖLLER, W., SCHMIDT, M. şi RÜGER, T., Korrosion, **15**, nr. 2, 1984, p. 96—100.

A.W.

Fenomene de coroziune pe plungere din XBCrNiMoTi18.11 nitrurate în baie salină. Au fost efectuate studii metalografice ale compoziţiei straturilor nitrurate şi măsurători de duritate, pentru a determina cauzele fenomenelor de coroziune. S-a demonstrat formarea a două zone, stratul de nitrurare pe suprafaţa oţelului (zona de legătură) cu o compoziţie de tip strat şi zona de difuziune adiacentă. Valorile de duritate descrescătoare spre suprafaţă duc la creşterea porozităţii şi la micşorarea rezistenţei la coroziune. Se consideră că motivele rezidă în parametri de nitrurare necorespunzători (de exemplu băi saline impurificate cu fier, supraîncărcarea suprafeţei cu azot, respectiv tensiuni de întindere în zona de nitrurare, temperatura băii determinantă pentru viteza de difuziune a azotului spre plunger, cît şi pentru reacţiile chimice de la suprafaţă). Aceşti parametri trebuie optimizaţi de la caz la caz.

WAUER, H., Korrosion, **15**, nr. 2, 1984, p. 104—109.

A.W.

APE REZIDUALE. POLUARE

Cercetarea descompunerii biologice a unor nitroderivaţi aromatici în ape reziduale. Au fost cercetate condiţiile şi eficienţa descompunerii microbiologice a unor nitroderivaţi. Testele de descompunere au fost efectuate după metoda camerei cu nămol activat aerisite sau pe un „film biologic" care a fost depus pe un aşa-numit pat de plăci imersate. Au fost cercetate următoarele sisteme: soluţii apoase de 4-nitrofenol cît şi apele reziduale industriale rezultate la fabricarea acestei substanţe; soluţii apoase ale următoarelor patru nitroderivaţi: 4-nitrofenol (4-NF), 2,4-dinitrofenol(2,4-DNF), 4-clornitrobenzen(4-CNB) şi 1-nitronaftalină (1-NF), cît şi apele reziduale industriale cu trei sau patru de substanţe menţionate, precum şi cu 1-clor-2,4-dinitrobenzen (1-C-2,4-DNB), 1,4-diclor-2-nitrobenzen (1,4-DC-2-NB) şi 2-clornitrobenzen (2-CNB), care a fost determinat împreună cu 4-CNB ca monoclornitrobenzen (CNB). S-a constatat că 4-NF în concentraţii pînă la 400 mg/dm³ poate fi descompus cu eficienţă de 99% prin metoda nămolului activat. Amestecurile a mai multor nitroderivaţi, ca: 4-NF, 2,4-DNF, 4-CNB, 1-C-2,4-DNB, pînă la o concentraţie totală de 100 mg/dm³ sînt mai bine descompuse cu ajutorul „filmului biologic" depus pe patul de plăci imersate, cînd descompunerea biologică depăşeşte valoarea de 99%.

JAKÓBCZYK, J., KWIATKOWSKI, M. şi OSTROWSKA, J., Chem. Tech. (Leipzig), **36**, nr. 3, mart. 1984, p. 112—116.

E.B.

Alegerea agentului de precipitare pentru purificarea apelor reziduale de sulfat de calciu. S-a efectuat o experimentare comparativă cu privire la eficienţa agenţilor de precipitare aluminoşi asupra procesului de precipitare a sulfatului de calciu din apele reziduale industriale. S-au încercat următorii coagulanţi: aluminatul de sodiu, $Na[Al(OH)_4]$; clorura de aluminiu, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$; oxiclorura de aluminiu, $Al_2(OH)_5Cl$; cimentul aluminos; zgura aluminoasă din producţia feroaliajelor; soluţie aluminoasă obţinută prin dizolvarea electrochimică a aluminiului în apă. În funcţie de concentraţia în $CaSO_4$ din apele reziduale şi de caracteristicile impurităţilor însoţitoare, se dau recomandări pentru folosirea reactivilor de precipitare optimi.

SALNIKOVA, E. O. şi PEREDERII, O. G., Ţvet. Metalli, nr. 12, dec. 1983, p. 22—24.

G.G.

Purificarea biologică a aerului viciat. La purificarea biologică a aerului viciat, substanţe nedorite conţinute în acesta (de obicei odorante) sînt transformate în produse de reacţii inofensive. Reacţiile microbiene se produc totdeauna în fază apoasă, deoarece activitatea microorganismelor este legată de apă. În apă se adaugă şi oxigenul necesar reacţiei. Atractivitatea purificării biologice a aerului viciat constă în faptul că reacţiile microbiene au loc la temperatură şi presiune normale. Instalaţii pentru purificarea biologică a aerului viciat sînt folosite în diverse sectoare industriale şi agronomice, marcînd continue dezvoltări. Cele mai importante instalaţii sînt cele cu biofiltre, filtre cu percolaţie continuă şi biospălătoarele. Sînt descrise asemenea instalaţii folosite în agronomie şi în industrie. În final se prezintă o instalaţie de mare eficacitate pentru purificarea biologică a aerului viciat.

BRAUER, H., Chem.-Ing.-Tech., **56**, nr. 4, apr. 1984. p. 279—286.

E.B.

PROTECŢIA MUNCII

Tratarea şi înlăturarea vaporilor formaţi la stocarea şi încărcarea unor lichide inflamabile. Tancurile şi instalaţiile de încărcare pentru produse de uleiuri minerale cu presiuni mari de vapori sînt cele mai importante surse de emisiuni din rafinării. De regulă, vaporii degajaţi vin în contact cu oxigenul din aer şi pot forma astfel un amestec explosiv, în funcţie de concentraţia vaporilor. În articol se discută o diagramă a unui amestec format din gaz inert, oxidant şi gaz combustibil. Apariţia unor amestecuri explozive în instalaţii de recuperare şi de ardere poate fi, însă, limitată prin luarea unor măsuri adecvate, care sînt discutate, cu exemplificări, în articol. Sînt prezentate două instalaţii în care vaporii unor produse de uleiuri minerale sînt mînuite şi arse.

SCHWEFWL, H. -J. şi WEYER, H., Chem.-Ing.-Tech., **56**, nr. 4, apr. 1984 p. 286—291.

E.B.

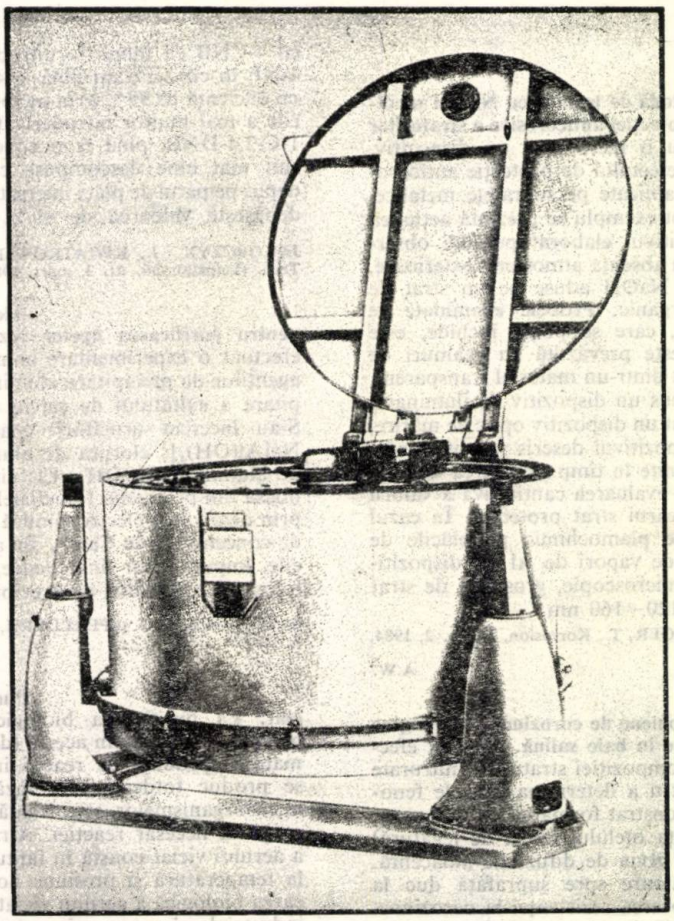
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

Centrifugă pendulară de captare a vaporilor



Centrifuga pendulară de captare a vaporilor este utilizată pentru separarea mediilor care, în amestec cu aerul, pot deveni explozive și toxice.
Centrifuga este prevăzută special pentru utilizarea în industria chimică și farmaceutică.
Centrifuga este amenajată pentru spălarea cu gaz inert.

Avantajele deosebite ale centrifugei sînt următoarele:

- Acționare hidraulică în execuție antiexplozivă și prin aceasta cu siguranță sporită de funcționare.
- Posibilități de deservire de la pupitrul de comandă în încăperi cu pericol de explozie.
- Evitarea evacuării mediilor toxice și astfel a poluării aerului.
- Excluderea oxigenului în centrifugă prin inertizare.
- Simplificarea muncii prin comandă semiautomată.
- Adaptarea în mare măsură a acționării la produs prin reglarea turației de umplere, de centrifugare și de evacuare.
- Posibilitatea tratării suplimentare intensive a produsului prin spălare

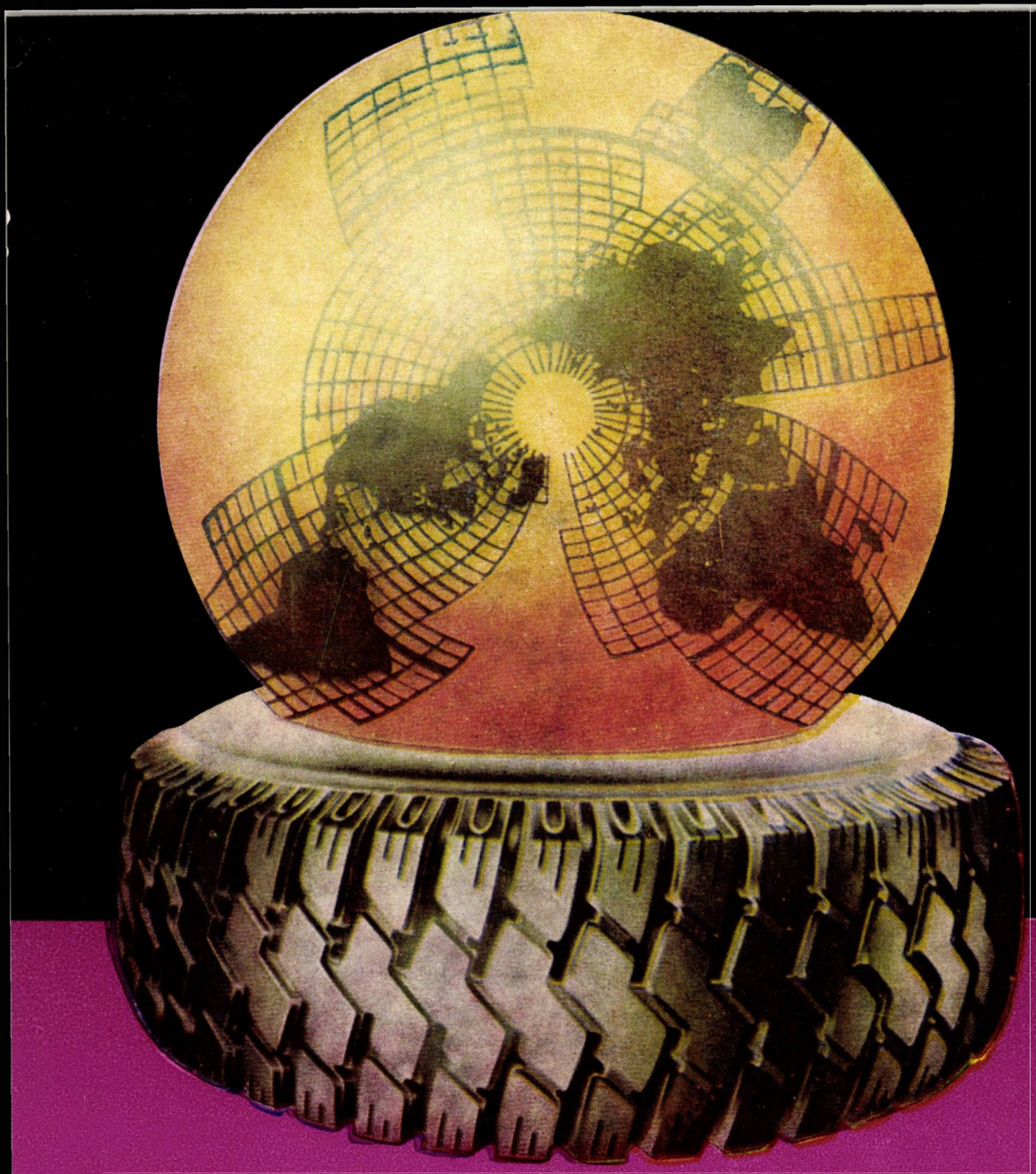
Reprezentanța noastră în Republica Socialistă România
Ambasada R.D.G. în R.S.R., Secția comercială
Sectorul instalații și echipamente pentru construcția de mașini grele și echipamente chimice
București, Calea Dorobanților 14, Telefon: 11.39.90, 11.26.66.

VEB Chemieanlagenbau Staßfurt
325 Staßfurt, Atzendorfer Str. 19
Tel.: 430 Telex: 88 833 cas dd

chemieanlagen EXPORT IMPORT
Volkseigener Außenhandelsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik
DDR - 1055 Berlin, Storkower Straße 120
Telefon 43520 Telex 112916 caei dd 112917 caei dd

im VEB
Chemieanlagenbau-
kombinat
Leipzig - Grimma

PUBLICOM



INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

1985 FEB 14

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 1 33 27 Telex: 41239, 41230

PRODUCES AND DELIVERS:

- Granulated chemical fertilizers
  - — nitrogenous
  - — phosphatic
  - — complex
- Liquid chemical fertilizers
- Compressed and liquefied gases (NH_3, CO_2, N_2, O_2, Ar)
- Catalyzers for the ammonia industry, the sulphuric acid industry and petrochemistry
- Acids, bases and inorganic salts
- Pesticides
- Explosives and auxiliaries
- Synthetic resins and polymers
- Organic products
- Solvents
- Photosensitive materials

EXPORTERS:

DANUBIANA
Enterprise for Foreign Trade
Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915
Cables: DANAZ-R

CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest-Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT-Bucharest

E 1446

Vegyészet

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

septembrie 1984
vol. 35 pag. 777—872
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (9) 777—872 (1984)

9

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 1 33 27 Telex: 41239, 41230

PRODUCES AND DELIVERS:

- Granulated chemical fertilizers
  - nitrogenous
  - phosphatic
  - complex
- Liquid chemical fertilizers
- Compressed and liquefied gases (NH_3, CO_2, N_2, O_2, Ar)
- Catalyzers for the ammonia industry, the sulphuric acid industry and petrochemistry
- Acids, bases and inorganic salts
- Pesticides
- Explosives and auxiliaries
- Synthetic resins and polymers
- Organic products
- Solvents
- Photosensitive materials

EXPORTERS:

DANUBIANA
Enterprise for Foreign Trade
Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915

CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest-Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT-Bucharest

BIBLIOTECA

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

septembrie 1984
vol. 35 pag. 777—876
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (9) 777—876 (1984)

9

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMILIAN GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

G. JINESCU
Dezvoltarea învăţământului în domeniul ingineriei chimice 781

O. SMIGELSCHI şi G. SOARE
Un model al transferului de căldură la fierberea nucleată 790

E. DANCIU şi T. DANCIU
Modelarea proceselor de laminare adiabatică a amestecurilor multicomponente 795

O. FLOAREA şi T. DOBRE
Structuri dinamice ale straturilor din umplutură mobilă 804

R. Z. TUDOSE şi C. ZĂINESCU
Valuri cicloidale la curgerea filmelor subţiri de lichide nenewtoniene 810

O. MUNTEAN
Transferul de masă în cazul unei interfeţe ondulate. I. Modelarea transferului de la interfaţă 817

O. MUNTEAN şi E. A. BRATU
Transferul de masă în cazul unei interfeţe ondulate. II. Determinări experimentale 823

H. PAVEN şi V. DOBRESCU
Reologia compozitelor polimerice. VI. Viscoelasticitatea liniară a compozitelor hibride de tipul fază-în-fază în fază 833

C. BALABAN şi G. JINESCU
Experiment factorial pentru studiul unor procese şi procedee specifice ingineriei chimice 845

L. GÁBOR, Z. GROPŞIAN şi M. LIŢĂ
Determinarea caracteristicilor dimensionale ale particulelor coloidale din ferofluide 851

R. MIHAIL şi M. FILIPESCU
O retrospectivă a ecuaţiilor pentru determinarea presiunii de saturaţie 854

V. V. JINESCU
Principiul energiei critice 858

M. RENERT şi C. CUTUCA
Avaria unui corp de înaltă presiune 862

G. JINESCU şi O. IORDACHE
Tranziţia la turbulenţă — spectrul de puteri al vitezelor 864

O. FLOAREA şi T. DOBRE
Modelarea curgerii în straturi din umpluturi mobile. I. Fracţia de lichid în strat parţial înecat 867

Recenzii 780, 803, 816, 832,

Coperta: Combinatul Petrochimic — Midia, Năvodari. Vedere parţială.

CONTENTS

G. JINESCU
Development of Training in the Field of Chemical Engineering 781

O. SMIGELSCHI, G. SOARE
Model of Heat Transfer at the Nucleate Boiling 790

E. DANCIU, T. DANCIU
Modelling of Processes of Adiabatic Lamination of the Multicomponent Mixtures 795

O. FLOAREA, T. DOBRE
Dynamic Structures of the Mobile Beds Filling 804

R. Z. TUDOSE, C. ZĂINESCU
Cycloidal Waves at the Flowing of Thin Films of Nonnewtonian Liquids 810

O. MUNTEAN
Mass Transfer in the Case of a Wavy Interface. I. Modelling of Interface Transfer 817

O. MUNTEAN, E. A. BRATU
Mass Transfer in the Case of a Wavy Interface. II. Experimental Determinations 823

H. PAVEN, V. DOBRESCU
Rheology of Polymeric Composites. VI. Linear Viscoelasticity of Hybrid Phase-in-Phase in Phase Composites 833

C. BALABAN, G. JINESCU
Factorial Experiment for the Study of Some Processes and Procedures Specific of the Chemical Engineering 845

L. GABOR, Z. GROPŞIAN, M. LIŢĂ
Determination of Dimensional Characteristics of Colloidal Particles from Ferofluids 851

R. MIHAIL, M. FILIPESCU
A Review of Equations for Saturation Pressure Determination 854

V. V. JINESCU
Principle of Critical Energy 858

M. RENERT, C. CUTUCA
Failure of a High Pressure Vessel 862

G. JINESCU, O. IORDACHE
Transition at Turbulence — Spectrum of Velocities Powers 864

O. FLOAREA, T. DOBRE
Modelling of Flowing in Mobile Beds Filling. I. Liquid Fraction in the Partially Flooded Bed 867

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Petrochemical Plant—Midia. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Г. ЖИНЕСКУ
Развитие образования в области химической инженерии 781

О. СМИГЕЛЬСКИ, Г. СОАРЕ
Модель теплоперехода при пузырком кипении 790

Е. ДАНЧЮ, Т. ДАНЧЮ
Моделирование процессов адиабатического вытягивания многокомпонентных смесей 795

О. ФЛОАРЯ, Т. ДОБРЕ
Динамические структуры слоев в подвижном наполнителе 804

Р. З. ТУДОСЕ, К. ЗЭЙНЕСКУ
Циклоидные волны при течении тонких пленок неньютоновских жидкостей 810

О. МУНТЯН
Массопередача в случае волнистой поверхности раздела. I. Моделирование передачи у поверхности 817

О. МУНТЯН, Е. А. БРАТУ
Массопередача в случае волнистой поверхности раздела. II. Экспериментальные определения 823

Х. ПАВЕН, В. ДОБРЕСКУ
Реология полимерных композитов. VI. Линейная вязкоупругость гибридных композитов типа фаза-в-фазе в фазе 833

К. БАЛАБАН, Г. ЖИНЕСКУ
Факториальный опыт для исследования процессов и специфических способов химического инженерства 845

Л. ГАБОР, З. ГРОПШИАН, М. ЛИЦЭ
Определение размерных характеристик коллоидных частиц в феррофлюидах 851

Р. МИХАИЛ, М. ФИЛИПЕСКУ
Обзор уравнений для опредедения давления насыщения 854

В. В. ЖИНЕСКУ
Принцип критической энергии 858

М. РЕНЕРТ, К. КУТУКА
Авария тела под высоким давлением 862

Г. ЖИНЕСКУ, О. ИОРДАКЕ
Турбулентный переход — силовой спектр скоростей 864

О. ФЛОАРЯ, Т. ДОБРЕ
Моделирование течения в слоях подвижных наполнителей. I. Жидкая фракция в частично затопленном слое 867

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Подложка: Нефтехилигеский комбинат Мидиа Неводарь

INHALT

G. JINESCU

Entwicklung des Unterrichtes im Bereich der chemischen Ingenieurtechnik 781

O. SMIGELSCHI, G. SOARE

Ein Modell der Wärmeübertragung bei dem kernsieden 790

E. DANCIU, T. DANCIU

Modellierung der adiabaten Laminierungsprozesse der Mehrkomponentenblends 795

O. FLOAREA, T. DOBRE

Dynamische Strukturen der Schichten aus beweglichen Füllstoffen 804

R. Z. TUDOSE, C. ZĂINESCU

Zykloidenwellen beim Fliessen der dünnen nicht-newtonischen Flüssigkeitsfilme 810

O. MUNTEAN

Massenübertragung im Falle einer gewellten Phasengrenze. I. Modellierung der Übertragung von der Phasengrenze 817

O. MUNTEAN, E. A. BRATU

Massenübertragung im Falle einer gewellten Phasengrenze. II. Experimentelle Bestimmungen 823

H. PAVEN, V. DOBRESCU

Rheologie der polymeren Komposite. VI. Lineare Viskosität der gemischten Komposite vom Typ Phase-in der Phase-in der Phase 833

C. BALABAN, G. JINESCU

Faktorielles Versuch für die Untersuchung einiger der chemischen Ingenieurtechnik spezifischer Prozesse und Verfahren 845

L. GABOR, Z. GROPŞIAN, M. LIŢĂ

Bestimmung der Messeigenschaften der kolloidalen Teilchen aus den Eisenflüssigkeiten 851

R. MIHAIL M. FILIPESCU

Eine Übersicht der Gleichungen für die Bestimmung des Sättigunsdruckes 854

V. V. JINESCU

Das Prinzip der kritischen Energie 858

M. RENERT, C. CUTUCA

Abfall eines Hochdruckkörpers 862

G. JINESCU, O. IORDACHE

Der Übergang bei der Turbulenz — Potenzspektrum der Geschwindigkeiten 864

O. FLOAREA, T. DOBRE

Modellierung des Fliessens in den beweglichen Füllstoffschichten. I. Flüssigkeitsfraktion aus der teilweise durchgedrungenen Schicht 867

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România

TITELBILD: Das Petrochemische Kombinat Midia, Năvodari. Teilansicht

SOMMAIRE

G. JINESCU

Développement de l'enseignement dans le domaine de l'ingénierie chimique 781

O. SMIGELSCHI, G. SOARE

Un modèle pour le transfert de chaleur dans l'ébullition nucléate 790

E. DANCIU, T. DANCIU

Modelage des processus de laminage adiabatique des mixtures multicomposantes 795

O. FLOAREA, T. DOBRE

Structures dynamiques des couches de garnissage mobile 804

R. Z. TUDOSE, C. ZĂINESCU

Ondes cycloïdales à l'écoulement des filmes minces de liquides non-newtoniens 810

O. MUNTEAN

Transfert de masse au cas d'une interface ondulée. I. Modelage du transfert de l'interface 817

O. MUNTEAN, E. A. BRATU

Transfert de masse au cas d'une interface ondulée. II. Déterminations expérimentales 823

H. PAVEN, V. DOBRESCU

Rhéologie des composites polymériques. VI. Viscoélasticité linéaire des composites hybrides de type phase-en-phase en phase 833

C. BALABAN, G. JINESCU

Expériment factoriel pour l'étude des processus et procédés spécifiques de l'ingénierie chimique 845

L. GABOR, Z. GROPŞIAN, M. LIŢĂ

Détermination des caractéristiques dimensionelles des particules coloïdales des ferrofluides 851

R. MIHAIL, M. FILIPESCU

Une rétrospective des équations pour la détermination de la pression de saturation 854

V. V. JINESCU

Principe de l'énergie critique 858

M. RENERT, C. CUTUCA

Avarie d'un corp de haute pression 862

G. JINESCU, O. IORDACHE

Transition à la turbulence — spectre des puissances des vitesses 864

O. FLOAREA, T. DOBRE

Modelage de l'écoulement en couches es remplisages mobiles, I. Fraction de liquide dans la couche partiellement noyée 867

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

COUVERTURE: Combinat Pétrochimique Midia, Năvodari. Vue partielle

recenzii

L. KEKEDY: **Chimie analitică calitativă.** Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1982, 518 pag.

Chimia analitică calitativă, sub aspect teoretic şi practic, a suferit, în ultimii ani, prin impactul cu celelalte discipline înrudite, importante transformări, atît din punct de vedere calitativ, cît şi cantitativ. Acest lucru este relevat de apariţia lucrării recenzate.

Lucrarea, concepută ca un manual universitar, este împărţită în patru părţi distincte, divizate la rîndul lor în 16 capitole.

În partea întîi a lucrării, teoretică, împărţită în 12 capitole, se expun generalităţi despre chimia analitică, reacţii folosite în chimia analitică calitativă, disocierea electrolitică, echilibrul chimic, echilibrele în soluţiile electroliţilor tari, ionizarea apei, scara *p*H, echilibrele acido-bazice, echilibrele protolitice în soluţii de acizi şi baze, echilibre în soluţii de complecşi, echilibrele redox, reacţii analitice induse, noţiuni despre reactivii folosiţi în chimia analitică calitativă. Această parte, cea mai dezvoltată din lucrare, are ca scop, iniţierea cititorului în cele mai importante probleme teoretice, care îl ajută în rezolvarea unor probleme curente, legate de practica chimiei analitice calitative, în alegerea metodei optime de lucru în cazurile concrete.

Partea a doua, practică, cuprinde două capitole, în care se prezintă metodele convenţionale, pe grupe şi subgrupe analitice, de identificare a cationilor şi anionilor cei mai uzuali, întîlniţi în practica analitică cu reactivi folosiţi în majoritatea laboratoarelor de analiză. În continuare, se descriu reacţiile de identificare directă a majorităţii ionilor în amestec, care nu mai necesită separarea acestora.

În partea a treia a lucrării, sînt descrise metodologiile analizei calitative pentru separarea cationilor pe grupe şi subgrupe analitice.

În partea a patra, anexe, sînt prezentate tabele şi scheme pentru conducerea unei analize şi identificarea cationilor şi a anionilor.

Capitolele cuprind o bibliografie adusă la zi, care trimite cititorul la sursele directe de informare.

Un index alfabetic, la sfîrşitul lucrării, ajută cititorul în găsirea cu uşurinţă a subiectului căutat.

Lucrarea, deşi are aspectul unui curs pentru studenţii facultăţilor de chimie sau cu profil înrudit, este astfel întocmită încît să poată fi utilizată de un număr mare de specialişti, cadre didactice sau chimişti, analişti, care lucrează nemijlocit în laboratoarele uzinale sau în cercetare, cît şi de alţi specialişti interesaţi în probleme de chimie analitică calitativă.

C. A. COCIAŞU

N. I. IONESCU şi M. CĂLDĂRARU: **Oxidarea catalitică a olefinelor inferioare.** Ed. Academiei R.S.R. Bucureşti, 1983, 170 pag.

Volumul abordează o problemă de mare interes: valorificarea superioară, prin oxidare, a olefinelor C_2-C_4, în scopul obţinerii unor intermediari (oxid de etenă, acroleină, butadienă, metacroleină, acid acetic, acrilonitril) de mare interes în industria chimică.

Capitolul I este un capitol introductiv, în care se prezintă importanţa proceselor de oxidare catalitică selectivă, principalele căi de reacţie în oxidarea olefinelor şi ponderea acestor procese în industria prelucrătoare modernă.

Capitolul al II-lea abordează problema oxidării etenei, ocupîndu-se de principalele tipuri de catalizatori, ca şi de cinetica şi mecanismele de reacţie propuse, analizîndu-se, în detaliu, interacţiunea catalizatorului cu oxigenul şi etena.

Capitolele III–V se ocupă de oxidarea catalitică a olefinelor C_3-C_4, ca şi de amoxidarea acestora.

Capitolul al III-lea trece în revistă tipurile de catalizatori utilizaţi în oxidarea catalitică selectivă a propenei, butenelor şi izobutenei, ca şi în dehidrogenarea oxidativă a butenelor şi amoxidarea propenei şi izobutenei, analizîndu-se atît catalizatori mono, bi sau tricomponenţi, cît şi catalizatorii multicomponenţi.

Un tabel de mari proporţii sintetizează catalizatorii industriali mai importanţi, ca şi produşii principali de reacţie şi performanţele procesului, în condiţii de lucru stabilite, aşa cum rezultă din literatura de brevete.

Capitolul al IV-lea discută, pe larg, cinetica reacţiilor de oxidare catalitică şi dehidrogenare oxidativă a olefinelor C_3-C_4, o atenţie specială acordîndu-se mecanismelor de tip „greblă" ca şi mecanismului Mars-van Krevelen (mecanismul redox). Sînt analizate cazurile specifice ale reacţiilor menţionate pe catalizatori pe bază de oxid de cupru, oxid de molibden cu adaosuri, oxid de stibiu precum şi pe bază de alţi oxizi.

Capitolul al V-lea sintetizează propunerile din literatură privind mecanismele de reacţie implicate în interacţiunea olefină—catalizatori, pentru oxidarea selectivă şi amoxidarea olefinelor C_3-C_4. Se analizează speciile de oxigen implicate în reacţia de oxidare, centrii activi ai suprafeţei catalizatorilor oxizi (pe tipuri de catalizatori), speciile intermediare adsorbite pe suprafaţă, ca şi mecanismele propuse pentru reacţiile care conduc la produşi de interes economic.

Lucrarea conţine o bibliografie selecţionată, foarte bogată, (aproximativ 800 de referinţe bibliografice) acoperind lucrările cele mai importante din domeniu apărute pînă în anul 1982.

Volumul se adresează cercetătorilor din institute şi laboratoare uzinale, cadrelor didactice şi specialiştilor din industria chimică prelucrătoare, care doresc să aprofundeze cunoaşterea fenomenelor de cataliză eterogenă, studiind oxidarea catalitică a olefinelor inferioare.

D. I. MARCHIDAN

H. J. AUST, J. KUND, H. METZNER: Wissenschaftliche Arbeitsorganisation bei Hilfsprozessen. **Organizarea ştiinţifică a muncii în procese de producţie auxiliare.** VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig, R.D.G., 1983, 120 p.

Autorii prezintă cunoştinţele acumulate pînă acum în privinţa organizării ştiinţifice a muncii în procese de producţie auxiliare din industria chimică, cu exemplificări pentru procesele de întreţinere, de transport, ambalaj şi depozitare, precum şi pentru cazul controlului de calitate.

În prima parte a lucrării este discutat rolul organizării ştiinţifice a muncii, precum şi metodele adecvate pentru raţionalizarea proceselor de producţie auxiliare.

În capitolele 3, 4 şi 5 sînt apoi discutate, din acest punct de vedere, cele trei tipuri de procese auxiliare menţionate.

Cartea se adresează nu numai cadrelor de conducere sau altor oameni ai muncii din procesele auxiliare ci, în primul rînd, celor care activează sau urmează să lucreze în domenii de pregătire, desfăşurare şi realizare a producţiei; în special cercetătorilor, proiectanţilor, constructorilor, tehnologilor, economiştilor, şefilor de tură, inventatorilor şi raţionalizatorilor, ca şi studenţilor facultăţilor cu orientare tehnică şi economică.

RODICA MARCHIDAN

TOVARĂŞUL NICOLAE CEAUŞESCU, ÎMPREUNĂ CU TOVARĂŞA ELENA CEAUŞESCU, A INAUGURAT EXPOZIŢIA „DEZVOLTAREA ECONOMICĂ ŞI SOCIALĂ A ROMÂNIEI"

Cu cîteva zile înainte de marea sărbătoare a poporului român, ziua de 23 august, celebrată în acest an pentru a 40-a oară, tovarășul Nicolae Ceaușescu secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România a inaugurat expoziția « Dezvoltarea economică și socială a României », cea mai amplă manifestare expozițională organizată în România și, în același timp, impresionantă imagine a capacității creatoare a națiunii române, care a reliefat cu pregnanță amplele transformări și mutații calitative din anii socialismului.

La festivitate, desfășurată într-o atmosferă sărbătorească, au participat tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, numeroase persoane cu funcții de răspundere în conducerea partidului și statului nostru. Au fost prezenți, de asemenea, șefii misiunilor diplomatice acreditați la București, membri ai corpului diplomatic și corespondenți ai presei străine.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de primul ministru al guvernului, tovarășul Constantin Dăscălescu, care a arătat că expoziția ilustrează marile realizări obținute de poporul român în construcția economică și socială pe parcursul celor 40 de ani de istorie nouă. « În aceste patru decenii — a arătat vorbitorul — venitul național a crescut de 35 ori, produsul social de 28 ori, au fost create peste 6 milioane noi locuri de muncă, fondurile fixe din economie au sporit de 16 ori, producția industrială de 103 ori, iar producția agricolă de peste 7 ori ».

Organizată pe mari sectoare ce ilustrează toate domeniile vieții economice și sociale, expoziția reliefează grandioasele realizări obținute în anii socialismului și în mod deosebit în ultimele două decenii, demonstrînd marea putere de creație a poporului român care, printr-un efort constructiv impresionant, a transformat România dintr-o țară agrară cu o industrie slab dezvoltată într-o țară industrial-agrară, cu o industrie

modernă puternică și o agricultură socialistă modernă, în plină dezvoltare.

Expoziția demonstrează, totodată, justețea și caracterul profund științific al politicii Partidului Comunist Român, care aplică într-un spirit creator principiile generale ale socialismului în condițiile specifice României. Toate succesele obținute sînt rezultatul muncii eroice, pline de abnegație a clasei muncitoare, a țărănimii și intelectualității, a tuturor celor ce muncesc din patria noastră, care, strîns uniți în jurul partidului, în frunte cu tovarășul Nicolae Ceaușescu, muncesc cu avînt pentru înflorirea României socialiste.

În mod deosebit, în cadrul expoziției s-a distins perioada deschisă de Congresul al IX-lea al partidului, care a inaugurat în România timpul de măreț împliniri, epoca pe care cu mîndrie patriotică, demnitate și recunoștință o numim « Epoca Ceaușescu » — cea mai rodnică, cea mai luminoasă din întreaga istorie milenară a poporului român.

Într-o perioadă caracterizată pe plan mondial prin tensiuni și asperități în relațiile internaționale, cînd lumea întreagă se confruntă cu o puternică criză economică, România a oferit, la cea de a 40-a aniversare a eliberării sale, tabloul unei economii sănătoase, în plin proces de dezvoltare și modernizare.

Într-adevăr, în numai patru decenii s-a realizat o creștere de peste 100 de ori a producției industriale în ansamblu — dar cu procente mult mai ridicate în ramurile de vîrf anume de 430 ori în construcția de mașini și de 1200 ori în chimie, electrotehnică și electronică, a sporit de peste 7 ori producția agricolă, s-au pus la dispoziția populației peste 5,5 milioane noi locuințe.

Cu precădere sînt relevate, în cadrul expoziției, rezultatele obținute în perioada de după 1965, cînd economia românească a cunoscut ritmuri deosebit de înalte de dezvoltare. Industria, ramură conducătoare a economiei, s-a dezvoltat într-un ritm mediu de circa 10 la sută. Comparativ cu anul 1945, volumul investițiilor era de 25 de ori mai mare în 1965 și este de 108 ori mai mare în 1984, ceea ce a determinat creșterea rapidă a fondurilor fixe din economie. Din cele 2614 miliarde lei fonduri fixe existente în prezent, peste 90 la sută revin perioadei de după 1965.

Dacă în perioada 1945—1964 au intrat în producție doar 1371 capacități, în intervalul 1965—1984 numărul acestora a ajuns la 8541, ceea ce înseamnă că, în medie, în fiecare zi din această perioadă a fost pusă în funcțiune cîte o capacitate productivă importantă. Retribuția medie netă a personalului muncitor a ajuns în prezent la 2925 lei, fiind astăzi de 3 ori mai mare decît în 1965. Este semnificativ faptul că în momentul de față 81% din populația țării locuiește în apartamente noi. În prezent, în fiecare zi primesc cheile unor locuințe moderne 500 de familii, ceea ce înseamnă că în România, la fiecare trei minute, se realizează o locuință nouă.

În standurile expoziției sînt prezentate realizări de excepție, cum sînt: noile tractoare românești cu puteri de pînă la 4 500 CP (față de tractoarele anului 1955 ce atingeau maximum 220 CP), basculanta de 110 t, locomotiva de manevră de 1 200 CP, produsele industriei aeronautice, ale industriei chimice, ale industriei electronice sau ușoare ce se bucură de aprecieri pe toate meridianele globului.

Printre marile unități industriale ridicate, în special în ultimele două decenii, se numără metroul bucureștean, canalul Dunăre—Marea Neagră, Transfăgărășanul, uzinele « Oltcit », hidrocentralele « Porțile de fier », combinatele siderurgice de la Galați și Călărași, platformele petrochimice de la Pitești și Năvodari, uzinele de tractoare Miercurea-Ciuc, șantierele navale din Tulcea și Mangalia și multe alte cetăți industriale.

De un deosebit succes și apreciere s-au bucurat standurile rezervate uneia dintre cele mai dinamice ramuri ale economiei — chimia.

Complexele petrochimice de la Pitești, Borzești, Midia, combinatele de îngrășăminte de la Craiova, Roznov, Năvodari, Arad, Slobozia, Bacău, Turnu Măgurele, uzinele de fire și fibre artificiale și sintetice de la Brăila, Săvinești, Iași, Roman, Vaslui, Cîmpulung Muscel, combinatele de articole tehnice din cauciuc de la Jilava, Pitești și Botoșani — în total 1 800 de mari unități chimice ridicate după anul 1965 — stau mărturie ritmului alert în care s-a dezvoltat această ramură prioritară a economiei socialiste românești. Ele reprezintă concretizarea unui volum de investiții de o impresionantă amplitudine ce a permis crearea de noi sectoare, între care industriile petrochimică, a cauciucului sintetic, materialelor plastice, rășinilor sintetice, firelor și fibrelor chimice, îngrășămintelor, detergenților și antidăunătorilor.

Tovarășului Nicolae Ceaușescu, tovarășei Elena Ceaușescu li se prezintă grafice, panouri, machete și produse care reflectă importantele transformări, de ordin cantitativ și calitativ, care au avut loc în chimia românească, îndeosebi după Congresul al IX-lea al Partidului.

Este semnificativ faptul că întreaga producție a industriei chimice din anul 1945 se realizează, în prezent, în mai puțin de o jumătate de zi, această ramură deținînd acum o pondere de 18% din totalul producției industriale și 25% din exportul țării.

Dintre tehnologiile aplicate în industria chimică în ultimii 15 ani, 95% își au originea în unitățile și laboratoarele Institutului Central de Chimie — unitate etalon a cercetării științifice și ingineriei tehnologice românești. Specialiștii Institutului Central de Chimie și ai ICECHIM — unitatea sa pivot, de 5 ori distinsă cu înaltul titlu de Erou al Muncii Socialiste — au asimilat o gamă variată de produse din domeniile prelucrării țițeiului și gazului metan, petrochimiei, elastomerilor, materialelor plastice, coloranților, firelor și fibrelor chimice, lacurilor și vopselelor, medicamentelor și cosmeticelor, contribuind la diminuarea importului și promovarea exportului, au soluționat probleme prioritare pentru producție.

În spațiul rezervat chimiei au fost expuse și machetele unor instalații moderne și cu eficiență înaltă, ca acelea pentru fabricarea cauciucului polibutadienic și poliizoprenic, a terpolimerilor, puse în funcțiune la combinatele de la Brazi și Pitești, precum și o serie de produse de cea mai mare importanță pentru economia națională realizate pe baza acestor tehnologii, legate direct de numele și de cercetările complexe pe care le-a desfășurat și le desfășoară tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu. Diferite alte produse și materii prime, rod al cercetării românești, pun în lumină în mod grăitor dezvoltarea petrochimiei ca ramură prioritară a industriei chimice. Pe baza tehnologiilor românești și cu utilajele realizate în întreprinderi specializate din țară s-au construit complexe chimice în India, Pakistan, R. D. Germană, Siria, Iordania, Turcia, R. P. Chineză, Iran, Egipt, R. P. D. Coreeană și în alte țări — machetele unora dintre ele fiind prezentate în expoziție.

Sînt puse în evidență, de asemenea, realizările obținute în ultimele patru decenii în domeniul prelucrării țițeiului, în care România are o tradiție de peste un secol.

Activitatea constantă a chimiștilor români consacrată introducerii progresului tehnic, realizării de noi produse și îmbunătățirii permanente a calității celor din fabricația curentă a conferit produselor chimice românești caracteristici similare celor existente pe plan mondial, ridicînd competitivitatea lor pe piața externă. Rezultatul acestei intense și rodnice preocupări este oglindit de dinamica exportului, de faptul că produsele chimice românești sînt livrate și apreciate în peste 110 țări de pe toate meridianele globului.

Expoziția s-a bucurat de un deosebit succes, fiind vizitată de peste 1,5 milioane vizitatori români și de numeroși oaspeți de peste hotare.

Expoziția « Dezvoltarea economică și socială a României » a lăsat să se întrevadă limpede drumul ascendent și mutațiile calitative ce vor caracteriza și în viitor economia românească.

GHEORGHIȚA JINESCU

Dezvoltarea învățămîntului în domeniul ingineriei chimice

C.Z.: 66:37

Se prezintă, succint, etapele importante în dezvoltarea ingineriei chimice ca știință, conținutul și perspectivele acesteia, precum și sarcinile specifice care revin inginerului chimist în cercetare, proiectare și exploatare. Legat de aceasta, este analizată evoluția învățămîntului în domeniul ingineriei chimice în țara noastră, prezentîndu-se, în special, profilul larg mecano-chimic, asigurat în cadrul Facultății de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice din Institutul Politehnic București, conținutul acestuia și principalele realizări obținute în cadrul cercetării științifice integrate de către studenții și cadrele didactice ale facultății.

The paper briefly presents the important steps in the development of the chemical engineering as a science, its content and prospects, as well as the specific tasks of the chemical engineer working in the research field, design and operation. Thus, the evolution of training in chemical engineering in Romania is analysed, especially by introducing the wide mechano-chemical profile of the faculty of Equipments and Engineering of Chemical Processes within the Polytechnic Institute-Bucharest, its content and the main achievements obtained in the integrated scientific research, carried out by the students and teaching staff of the faculty.

В работе описываются кратко главные этапы развития химической инженерии как науки, ее содержание и перспективы, а также специфические задачи инженера-химика исследователя, проектанта и производственника. Обсуждается также развитие образования в области химической инженерии в нашей стране с детальным описанием широкого механо-химического профиля, обеспеченного на факультете Оборудования и Инженерии химических производств Политехнического Института города Бухарест, его содержания и главных достижений в рамках интегрированного научного исследоваия стнудентов и преподавательского состава факультета.

Tradiția valoroasă a învățămîntului superior românesc, de a fi întotdeauna legat de cerințele dezvoltării economico-sociale a țării, a căpătat în anii construcției societății socialiste o perspectivă largă și științific fundamentată. Pentru a se menține și a participa creator în competiția tehnică și economică internațională, pentru prosperitatea fiecărei țări și a întregii omeniri, fiecare țară caută căi și mijloace pentru perfecționarea învățămîntului, acestuia revenindu-i vaste responsabilități atît prin asigurarea calității cunoștințelor, cît și prin contribuția la formarea omului nou, a specialistului militant, educat prin muncă și pentru muncă, angajat cu întreaga sa capacitate creatoare în realizarea marilor idealuri ale poporului căruia îi aparține.

Asigurînd nivelul de pregătire a cadrelor, învățămîntul este un mare accelerator al creșterii productivității și calității muncii sociale, al ritmului înalt al economiei și al venitului național; de aceea, învățămîntul începe să fie recunoscut ca „o mare industrie deosebit de rentabilă" sau ca „industrie de bază a viitorului" [1].

Nivelul și calitatea industriei determinînd nivelul potențialului economic, o atenție deosebită a acordat partidul și statul nostru învățămîntului superior tehnic, așa cum rezultă și din cuvîntarea tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, la Congresul al XII-lea al P.C.R.: „Se va extinde în continuare învățămîntul superior, îndeosebi învățămîntul tehnic pentru ramurile cu cea mai puternică dezvoltare, principala atenție acordîndu-se perfecționării conținutului acestuia, integrării sale cu producția și cercetarea, pregătirii temeinice a studenților, în concordanță cu cerințele progresului tehnic, al dezvoltării economico-sociale a țării noastre în etapa actuală și în perspectivă".

Ingineria chimică — conținut și perspective

Apariția și dezvoltarea ingineriei chimice — ca știință și profesiune — este organic legată de dezvoltarea industriei chimice, de afirmarea marilor industrii chimice de sinteză și a industriei de prelucrare a petrolului, ca ramuri de bază ale industriei chimice moderne.

Prof. dr. ing. GHEORGHIȚA JINESCU, Institutul Politehnic București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor — Chimice.

Mărturiile acestei ştiinţe şi, totodată, realizările ei cele mai importante sînt marile combinate chimice şi petrochimice. Acestea fabrică astăzi zeci de mii de produse, într-o varietate considerabilă de condiţii de lucru, antrenînd uriaşe resurse umane, de materii prime şi energie. Ridicarea acestor coloşi industriali şi funcţionarea lor ar fi imposibilă fără existenţa unor principii unitare de cercetare şi calcul, reunite în ingineria chimică.

Producţia chimică a evoluat lent începînd din a doua jumătate a secolului al XVIII-lea, aproximativ 150 de ani în etapa empirică, de meşteşug — producţie — în mici ateliere de sare, sodă, acid sulfuric, săpun, zahăr, distilare băuturi alcoolice, suflarea obiectelor de sticlă [2].

În anul 1877, chimistul englez Charles Kingzett [3], în cartea sa despre industria alcaliilor, menţiona: „Industria chimică tocmai se ridică acum din ignoranţă şi prejudecată". Este etapa cînd aportul chimiei fizice constituită ca ştiinţă, pe baza apariţiei unor lucrări fundamentale asupra echilibrului chimic, echilibrului fazelor în sistemele eterogene, despre termodinamica chimică şi a soluţiilor, precum şi dezvoltarea altor ştiinţe, ca matematica, fizica, termotehnica, mecanica, electrotehnica, înscriu o nouă etapă în evoluţia industriei chimice, *etapa raţională*, ştiinţifică şi inginerească.

În ultimii 60 de ani, industria chimică s-a schimbat, însă, vertiginos. Dacă, în anul 1920, majoritatea instalaţiilor erau discontinue, de producţie şi productivitate mică, începînd din anul 1950 au apărut instalaţiile gigant, ca, de exemplu, instalaţiile de 450 000 t/an etilenă în Anglia, iar în ţara noastră, instalaţiile de 300 000 t/an îngrăşăminte chimice la combinatele de la Piatra-Neamţ, Craiova, Turnu-Măgurele.

Industria chimică, definită, în general, ca industria de transformare moleculară a materiei, este deci un complex coordonat de cercetări, procedee tehnologice, instalaţii, la a căror fundamentare ştiinţifică, tehnică şi economică, ingineria chimică îşi aduce un aport însemnat.

Crearea industriei chimice moderne a necesitat o modificare esenţială a modului de abordare a problemelor de analiză şi calcul al proceselor tehnologice, de dimensionare şi studiu, de funcţionare a agregatelor şi utilajelor, de conducere a instalaţiilor industriale.

Un rol important în crearea industriei chimice moderne îi revine ingineriei chimice, care, într-un timp relativ scurt, a reuşit să-şi precizeze metode experimentale şi teoretice proprii de lucru, să-şi delimiteze obiectul, fiind capabilă să servească industria chimică în toate etapele trecerii unei idei de la stadiul de invenţie la realizarea rentabilă a unui produs într-o instalaţie industrială (fig. 1).

Ingineria chimică pentru a putea trece de la stadiul de meşteşug (artă de a produce), cum era considerată în etapa empirică a producţiei chimice (deci pînă la începutul secolului XX), la cel de ştiinţă, a fost necesar să se realizeze o fundamentare ştiinţifică şi tehnică a principiilor ei. În evoluţia ingineriei chimice se disting etapele:

— etapa bazată pe observaţii şi concluzii obţinute prin analiza cazurilor particulare, denumită şi etapa empirică, al cărei sfîrşit a fost marcat de apariţia primului curs de inginerie chimică, al profesorului H. E. Armstrong, predat la Londra, în 1885, şi a primului manual de inginerie chimică (Handbook of Chemical Enginnering), publicat în 1901;

— etapa introducerii conceptului de „operaţie unitară" (George Davis, 1887 [4]), marcată de publicarea, în anul 1923, de către Walker, Lewis şi Mc Adams [5], a manualului de inginerie chimică "Principles of chemical engineering", bazat pe studiul operaţiilor unitare care intervin în fabricaţiile din industria chimică (fig. 2); în această etapă, în care, pe lîngă metodele experimentale de investigare a proceselor chimice, s-au utilizat legile şi metodele generale de previziune ştiinţifică şi calcul ale fizicii, chimiei, chimiei-fizice, înţelesul ingineriei chimice s-a identificat cu cel de operaţii unitare;

— etapa actuală (începînd din anul 1950), în care prin aplicarea unor metode de investigare proprii ingineriei chimice (modelare, simulare, optimizare etc.) s-au elucidat principiile celor trei procese fundamentale de transfer de impuls, de energie (căldură) şi de masă (substanţă), care stau la baza operaţiilor unitare; aceasta a permis clasificarea acestora în grupe de operaţii în care se transferă impuls, energie, masă, separat sau simultan.

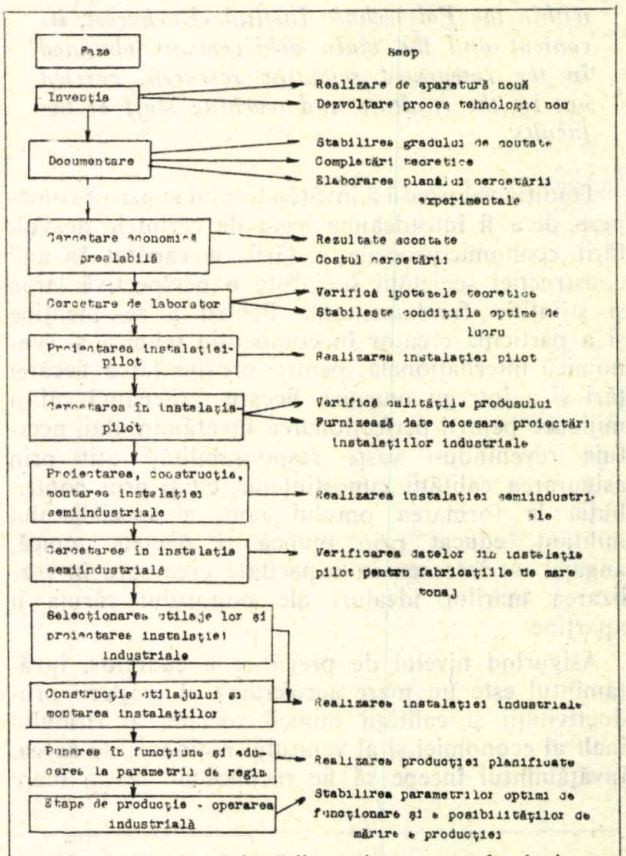


Fig. 1. Fazele elaborării unui proces tehnologic.

În figura 3 se reprezintă sugestiv etapele şi interdependenţele disciplinelor dezvoltate în cadrul ingineriei chimice [6].

În stadiul actual, formularea sintetică, actuală a definiţiei ingineriei chimice aparţine acad. Emilian Bratu, întemeietorul şcolii de inginerie chimică şi conducătorul ei pe o perioadă de circa 30 de ani: „*Ingineria chimică* este ştiinţa care *studiază*, prin metode generale, *operaţiile*, *reacţiile* şi *sistemele industriei chimice*, în scopul final de a realiza *proiecte*, *aparate şi instalaţii industriale*, cu funcţionare în condiţii optime; ingineria chimică este, totodată, profesiunea inginerească a cărei sarcină este să servească industria chimică în *cercetare*, *proiectare*, *exploatare* şi *învăţămînt — perfecţionare*".

Înainte de a prezenta in extenso specificitatea activităţii de inginerie chimică în diferitele faze de realizare şi operare a unei producţii industriale, este necesar să încercăm să eliminăm confuzia care persistă între inginerie chimică, tehnologie chimică şi construcţia utilajului chimic.

Profesorul Emilian A. Bratu defineşte „relaţia tehnologie chimică — inginerie chimică ca reprezentînd transpunerea la scară industrială a relaţiei chimie — chimie-fizică.

Chimia se ocupă cu compoziţia, proprietăţile şi prepararea la scară de laborator a celor cîteva milioane de substanţe chimice cunoscute, cu găsirea altora noi. Chimia fizică descoperă legile generale referitoare la structura substanţelor, la relaţiile dintre fazele unui sistem, la termodinamica şi la cinetica reacţiilor. Pentru chimia-fizică substanţele intervin mai mult prin specificitatea lor fizică, pe cînd chimia are în vedere mai mult specificitatea lor chimică. Chimia particularizează, la substanţe, cunoştinţele şi metodele generale ale chimiei fizice.

Tot aşa, ingineria chimică urmăreşte stabilirea unor metode generale de investigare a operaţiilor, reacţiilor şi sistemelor chimice şi ajunge la rezultate aplicabile la scară industrială pe baza comportamentului materialelor, sistematizate mai mult după proprietăţile lor fizice.

Tehnologia chimică aplică cunoştinţele ingineriei chimice la stadiul şi realizarea unui anumit proces tehnologic, stabilind condiţiile concrete fiecărei tehnologii de obţinere a unei substanţe chimice.

Afirmaţiile precedente nu sînt, însă, absolute: între chimie, chimie-fizică, tehnologie chimică şi inginerie chimică delimitările sînt difuze, existînd o puternică interdependenţă şi colaborare.

Pe de altă parte, construcţia utilajului chimic este o specialitate mecanică de proiectare şi construcţie, la care inginerul chimist participă cu proiectarea tehnologică şi cu punerea în operă a aparatelor şi instalaţiilor, pînă la realizarea premiselor de proiectare.

Spre deosebire de tehnologia chimică, ingineria chimică se ocupă mai puţin de aspectul chimic al proceselor aplicate sau aplicabile în industrie şi mai mult de aspectele fizice şi cantitative, care în condiţii industriale devin predominante. Acestea se referă la bilanţul de materiale şi energie, la intensitatea proceselor fizice şi chimice, la transportul de materiale, la productivitatea utilajelor, la con-

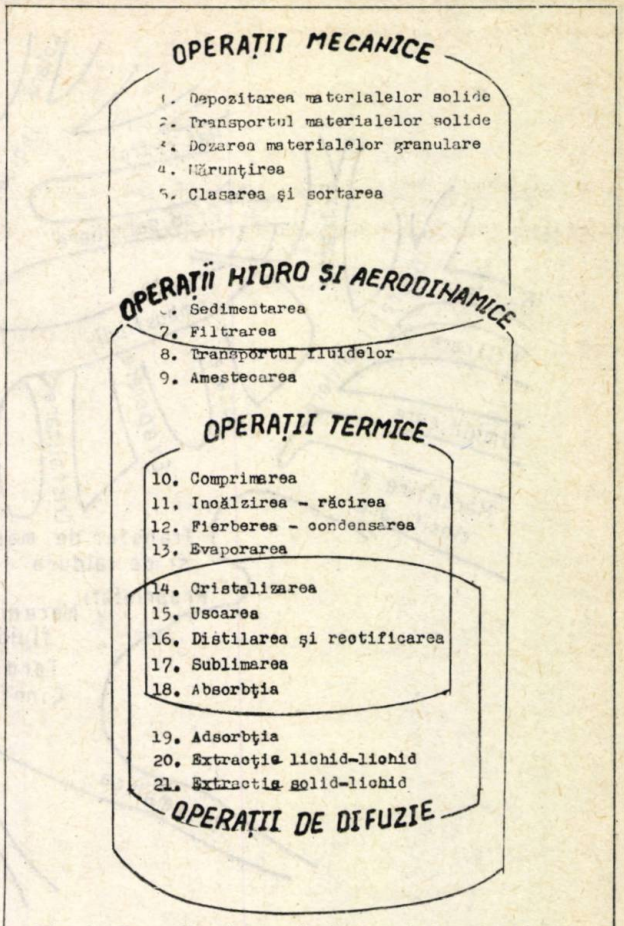


Fig. 2. Operaţii unitare principale în industria chimică.

ducerea instalaţiilor, la protecţia mediului înconjurător. În felul acesta, ingineria chimică urmăreşte obţinerea celui mai bun produs, la preţul cel mai scăzut, în condiţiile valorificării superioare a resurselor şi ale eficacităţii maxime a investiţiilor. Ca principale *obiective* ale ingineriei chimice pot fi menţionate următoarele:

— cercetarea ştiinţifică fundamentală şi aplicativă în scopul conceperii raţionale, pe baze cantitative, a aparatelor şi a fluxurilor tehnologice;

— transpunerea cercetărilor de laborator la scară industrială, trecînd prin instalaţii-pilot şi semiindustriale;

— conceperea şi proiectarea tehnologică a utilajelor necesare unei fabricaţii chimice;

— modelarea matematică, simularea şi optimizarea proceselor în scopul obţinerii unei eficienţe economice superioare;

— implementarea sistemelor de prelucrare a datelor, de automatizare şi conducere a instalaţiilor chimice cu calculatorul electronic.

Principalele domenii de preocupare ale ingineriei chimice se consideră a fi:

— bilanţurile în operaţiile fizice şi procesele chimice;

— curgerea fluidelor şi asigurarea condiţiilor hidrodinamice optime;

— transferul de masă, proces şi utilaje;

— transferul de căldură, proces şi utilaje;

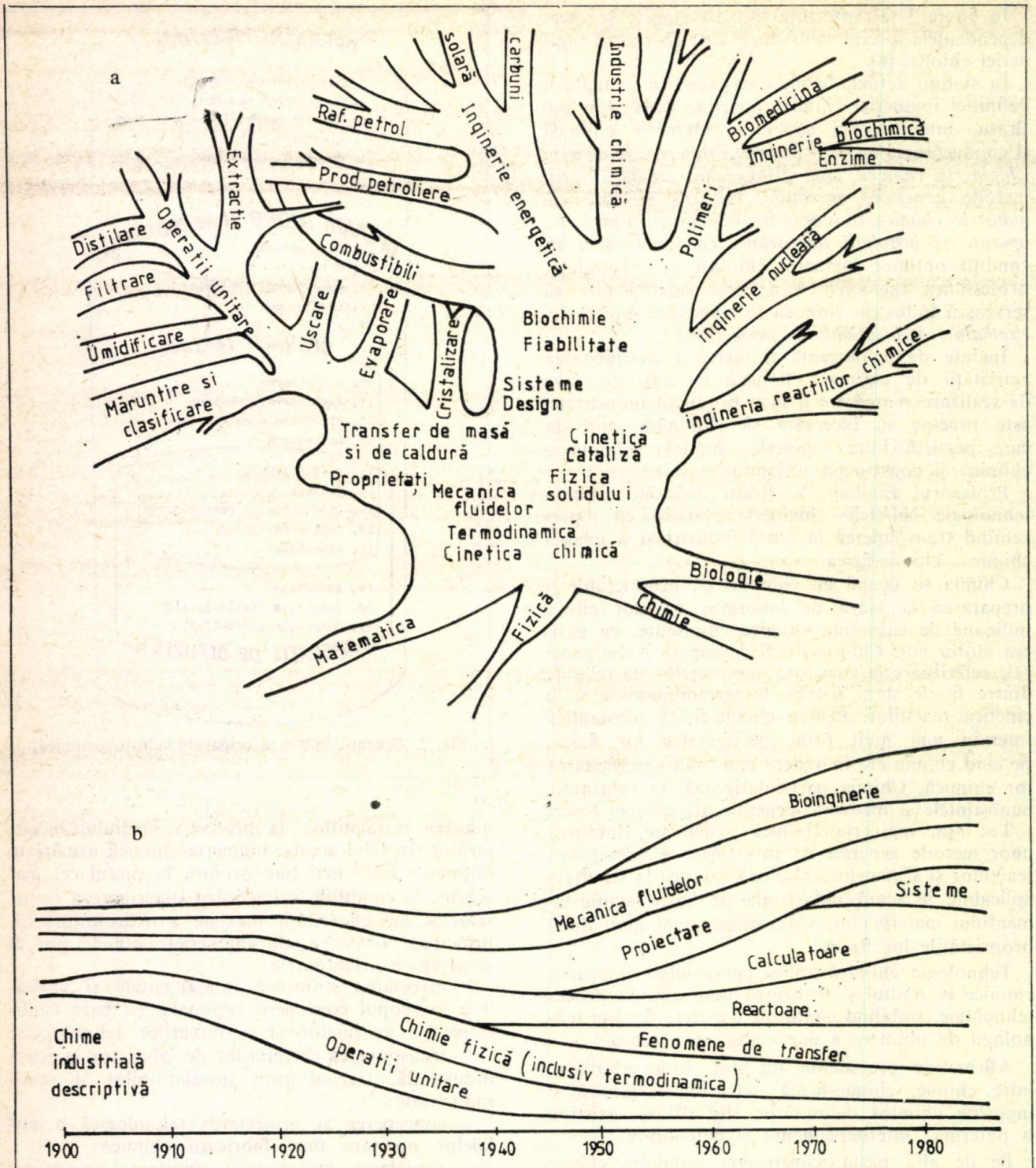


Fig. 3. Reprezentare schematică şi sugestivă a etapelor interdependenţelor disciplinelor dezvoltate în cadrul ingineriei chimice.

— reactoarele chimice;
— ingineria sistemelor chimice şi optimizări.

În cadrul fiecărui domeniu sînt studiate atît aspectele teoretice fundamentale, cît şi utilajele şi aplicaţiile lor practice în industrie.

Ca şi alte ştiinţe moderne, ingineria chimică este multidisciplinară. Ea încadrează în edificiul său o mare parte din cuceririle chimiei fizice, ale mecanicii fluidelor, ale matematicii aplicate şi informaticii. Metodele ingineriei chimice au fost preluate în ultimul timp şi de alte discipline, cum ar fi: biologia, medicina, tehnologia spaţială, ecologia.

Îmbinarea armonioasă între teorie şi experiment reprezintă caracteristica esenţială a metodelor de investigare în ingineria chimică. Se urmăresc, în special, micşorarea duratei între cercetarea de laborator şi realizarea industrială, calculul optim

al utilajelor, asigurarea unor consumuri minime de materiale şi energie.

Introducerea calculatoarelor electronice a impulsionat într-o măsură considerabilă dezvoltarea ingineriei chimice, aşa încît se poate spune că aceasta a devenit unul dintre principalii utilizatori ai informaticii şi tehnicii de calcul.

Crearea unei puternice industrii chimice româneşti a oferit condiţiile cele mai bune dezvoltării şi afirmării ingineriei chimice în ţara noastră. Ea este susţinută de puternice institute de cercetare şi proiectare, ca şi de serviciile de inginerie chimică de pe lîngă marile combinate chimice. Totodată, asigurarea dezvoltării industriei chimice pe baza cercetărilor proprii nu se poate face decît prin aplicarea principiilor şi metodelor ingineriei chimice în cercetare şi proiectare.

Marile implicaţii ale chimiei şi industriei chimice în producţia modernă: chimia — izvor de noi materii prime şi materiale cu caracteristici superioare celor existente în natură, chimia — variator al structurii producţiei sociale, chimia — creator de noi tehnologii; chimia — rezervă de noi surse energetice, au determinat în ultimele decenii creşterea enormă a rolului industriei chimice în economie; se spune „chimia catalizează economia". Din aceste motive, chimia şi industria chimică au un loc prioritar în producţia mondială şi au înregistrat, comparativ cu total industrie, cel mai ridicat indice de creştere; în 1960, pe plan mondial, industria chimică participa la producţia globală cu 9,6%, iar în 1985 este prevăzută o participare de 16,7%. În ţara noastră, se prevede pentru 1985 o pondere a industriei chimice de 25% din ansamblul producţiei industriale, ceea ce reprezintă o creştere importantă faţă de 1960, cînd industria chimică participa numai cu 6,5% la producţia industrială a ţării noastre.

Direcţiile de dezvoltare ale industriei chimice în contextul actual al limitării resurselor de materii prime şi energie *măresc rolul şi importanţa ingineriei chimice*. Aceasta este chemată să contribuie la:

— ridicarea eficienţei economice a tehnologiilor aplicate în prezent;

— conceperea unor fluxuri tehnologice de mare eficienţă prin valorificarea integrală a materiilor prime şi reducerea la minimum a consumurilor energetice;

— reducerea costurilor investiţiilor prin proiectarea optimă a utilajelor şi analiza economică a schemelor tehnologice;

— crearea de aparatură necesară dezvoltării unor noi surse de materii prime, cum ar fi cele bazate pe chimizarea cărbunelui, pe aplicarea biotehnologiilor, sau a reutilizării materialelor recuperabile în cadrul unor procese circulare, asemănătoare sistemelor ecologice;

— folosirea energiei nucleare ca sursă energetică pentru industria chimică; posibil, prin îmbunătăţirea separării deşeurilor înalt-radioactive, micşorarea volumului lor, pentru soluţii sigure de tratament şi depozitare a deşeurilor radioactive;

— ridicarea calităţii produselor şi a productivităţii muncii prin automatizarea şi cibernetizarea parţială sau completă a instalaţiilor;

— limitarea şi eliminarea poluării mediului înconjurător, acţionîndu-se în următoarele direcţii: eliminarea surselor de emisie prin tehnologii moderne, captarea şi neutralizarea substanţelor poluante, recuperarea şi reintroducerea în economie a factorilor activi din materiale recuperabile, controlul automat al proceselor de epurare etc.

Interdependenţa complexă şi complicată între proiectarea instalaţiilor chimice — materiale prelucrate şi de construcţie a utilajului — energie este schiţată în figura 4 [6].

Produs spiritual al industriei chimice, ingineria chimică apare, deci, ca factor principal de progres tehnic în acest domeniu de activitate.

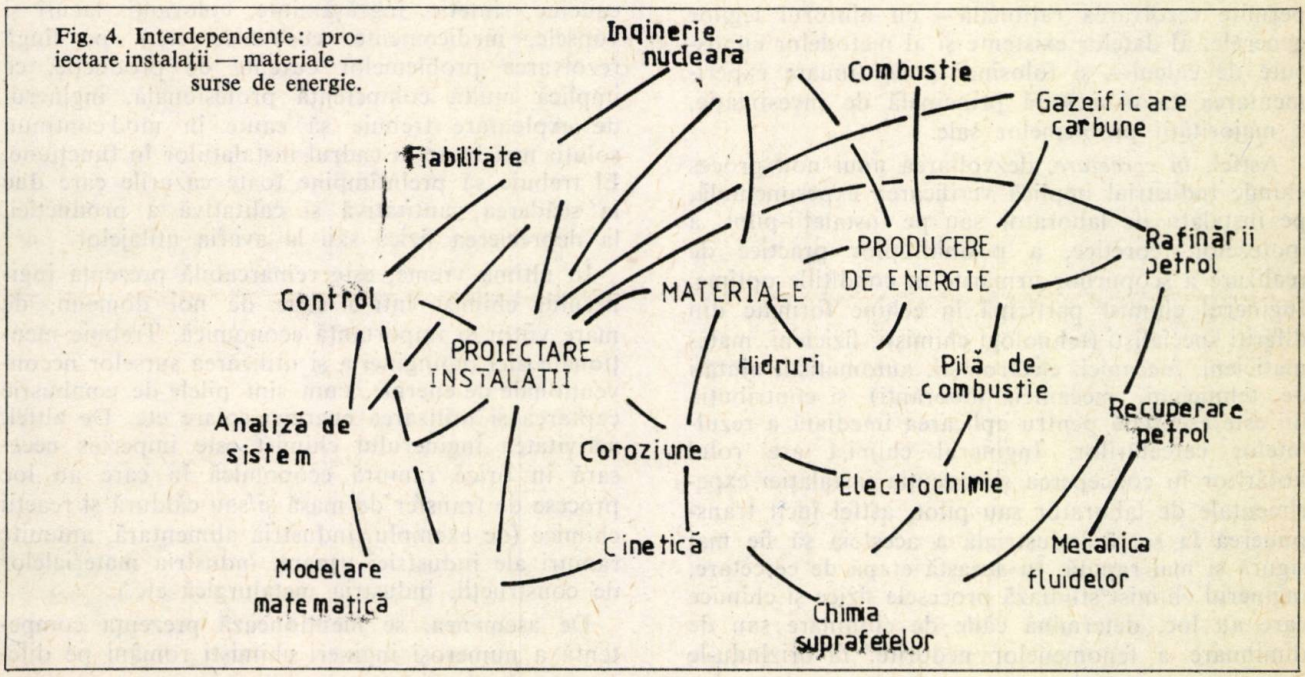


Fig. 4. Interdependenţe: proiectare instalaţii — materiale — surse de energie.

Ingineria chimică – o profesiune

În „Programul-directivă de cercetare ştiinţifică, dezvoltare tehnologică şi de introducere a progresului tehnic, în perioada 1981—1990, şi direcţiile principale pînă în anul 2000", se prevede: „Cercetătorii, specialiştii, toţi cei care lucrează în domeniul industriei chimice vor trebui formaţi în spiritul pasiunii înflăcărate pentru adevărul ştiinţific, pentru descifrarea tainelor materiei şi transformarea acesteia, al cutezanţei revoluţionare, al dorinţei nestrămutate de a contribui tot mai activ la promovarea noului în toate domeniile de activitate, la înfăptuirea obiectivelor programului partidului de dezvoltare economico-socială a patriei noastre, la afirmarea viguroasă a ştiinţei româneşti în creaţia ştiinţifică contemporană".

Efortul necesar unei pregătiri multidisciplinare — ingineria chimică necesitînd specialişti de sistem — pe care trebuie să-l facă atît viitorul inginer chimist în facultate, cît şi inginerul pe întreaga perioadă de activitate este stimulat şi pe deplin răsplătit de varietatea continuă a activităţii sale, indiferent de domeniul în care lucrează (cercetare, proiectare, producţie).

Rolul şi formaţia inginerului chimist pot fi definite în modul următor: „Inginerul chimist este înainte de toate un inginer, domeniul său de activitate este *producţia la scară industrială*. Obiectivul principal este atingerea scopului într-un termen fixat şi în forma cea mai economică. Rolul său fiind obţinerea celui mai bun produs la preţul cel mai bun, inginerul chimist are sarcina ca, printr-un studiu ştiinţific al procedeelor industriale, să substituie empirismului o operaţie raţională, ceea ce implică introducerea unei determinări cantitative, exacte, în locul unei aprecieri estimative. Pentru orice fabricaţie nouă inginerul chimist are *sarcina de a transpune operaţia de la scara de laborator la scara producţiei industriale*".

Ştiinţa ingineriei chimice, în starea ei actuală, permite rezolvarea raţională — cu ajutorul legilor generale, al datelor existente şi al metodelor cunoscute de calcul — şi folosind în continuare experimentarea ca o metodă principală de investigaţie, a majorităţii problemelor sale.

Astfel, *în cercetare*, dezvoltarea unui nou proces chimic industrial implică verificarea experimentală, pe instalaţii de laborator sau pe instalaţii-pilot, a ipotezelor teoretice, a posibilităţilor practice de realizare a scopurilor urmărite în condiţiile optime. Inginerul chimist participă în echipe formate din diferiţi specialişti (tehnologi chimişti, fizicieni, matematicieni, mecanici, electronişti, automatişti, ajutaţi de tehnicieni, mecanici, laboranţi) şi contribuţia lui este esenţială pentru aplicarea imediată a rezultatelor cercetărilor. Inginerul chimist are rolul hotărîtor în conceperea şi execuţia instalaţiei experimentale de laborator sau pilot, astfel încît transpunerea la scară industrială a acesteia să fie mai sigură şi mai rapidă. În această etapă de cercetare, inginerul chimist studiază procesele fizice şi chimice care au loc, determină căile de eliminare sau de diminuare a fenomenelor nedorite, favorizîndu-le pe cele utile, decide încă din acest stadiu ce este posibil sau imposibil la scară industrială.

Inginerul chimist este cel care realizează cercetarea de dezvoltare pe operaţii şi utilaje, studiază posibilităţile conducerii automate a utilajelor sau instalaţiilor, modelează şi simulează procesele chimice, se ocupă de dezvoltarea operativă a proceselor industriale, rentabilizează procesul de cercetare prin utilizarea metodelor statisticii matematice, obţinînd informaţii dintr-un număr relativ mic, planificat de experienţe.

O altă atribuţie a inginerului chimist în etapa de cercetare constă în selectarea şi determinarea valorilor mărimilor, precum şi a constantelor fizico-chimice necesare în etapa de proiectare a procesului industrial.

În faza de *proiectare*, rolul principal al inginerului chimist constă în dimensionarea tehnologică a instalaţiilor industriale pe baza datelor furnizate de cercetare. El este confruntat în această etapă cu luarea unor decizii extrem de importante, plecînd de la selectarea tehnologiei, a amplasamentului, a profilelor secţiilor de fabricaţie etc. şi mergînd pînă la dimensionarea celor mai adecvate tipuri de utilaje pentru fiecare fază a proceselor tehnologice. Scopul final al muncii de concepţie din faza de proiectare este stabilirea dimensiunilor constructive şi a parametrilor de exploatare corespunzător unui anumit criteriu, care să conducă, în final la o proiectare optimă. Inginerul proiectant colaborează în activitatea sa atît cu inginerul cercetător, cît şi cu inginerul ce va exploata viitoarea instalaţie; coordonează, de asemenea, activitatea celorlalţi specialişti implicaţi în proiectarea instalaţiilor din industria chimică, automatişti, mecanici, energeticieni, constructori, arhitecţi.

Munca de concepţie este prezentă şi în activitatea de *exploatare*, în marile şi modernele unităţi ale industriei noastre chimice. Aici, unde diferitele materii prime sînt transformate într-o gamă largă de produse deosebit de utile (materiale plastice, cauciuc sintetic, îngrăşăminte, coloranţi, lacuri şi vopsele, medicamente, cosmetice etc.), pe lîngă rezolvarea problemelor curente de producţie, ce implică multă competenţă profesională, inginerul de exploatare trebuie să caute în mod continuu soluţii mai bune în cadrul instalaţiilor în funcţiune. El trebuie să preîntîmpine toate cazurile care duc la scăderea cantitativă şi calitativă a producţiei, la deprecierea fizică sau la avaria utilajelor.

În ultima vreme, este remarcabilă prezenţa inginerului chimist într-o serie de noi domenii, de mare viitor şi importanţă economică. Trebuie menţionate aici bioingineria şi utilizarea surselor neconvenţionale de energie, cum sînt pilele de combustie captarea şi utilizarea energiei solare etc. De altfel, activitatea inginerului chimist este imperios necesară în orice ramură economică în care au loc procese de transfer de masă şi/sau căldură şi reacţii chimice (de exemplu, industria alimentară, anumite ramuri ale industriei uşoare, industria materialelor de construcţii, industria metalurgică etc.).

De asemenea, se menţionează prezenţa competentă a numeroşi ingineri chimişti români pe dife-

ritele meridiane ale globului, acordînd asistență tehnică, participînd la exportul complex de instalații chimice produse în România, în cadrul participării tot mai largi a țării noastre la diviziunea internațională a muncii.

Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice — locul de formare a specialistului în inginerie chimică

În țara noastră, învățămîntul în domeniul ingineriei chimice a fost introdus în anul 1939 la Institutul Politehnic—București, prin cursul inițiat de profesorul Em. A. Bratu, sub denumirea „Curs de aparate și instalații", cînd puține facultăți europene de chimie aveau în planurile lor de învățămînt un astfel de curs.

Prima carte în domeniul ingineriei chimice în țara noastră „Operații și utilaje în industria chimică", autor Em. A. Bratu, apărută în trei ediții, a contribuit la implementarea cunoștințelor de specialitate și la formarea gîndirii de inginerie chimică a tuturor generațiilor de ingineri chimiști începînd din anul 1960. Ulterior, au fost introduse și alte discipline de inginerie chimică: cursuri de reactoare chimice, cursuri de optimizare, specializate pe profilul secțiilor tehnologice ale facultăților de chimie. Pînă în anul 1974, au funcționat în țara noastră Facultatea de Chimie și Facultatea de Chimie Industrială, cu secții de specializare corespunzătoare principalelor științe chimice și marilor grupe de tehnologii chimice.

În concepția modernă a învățămîntului nostru tehnic superior, instruirea studenților este prevăzută a se realiza în profiluri largi, care au la bază studiul științelor fundamentale, al unor discipline de cultură tehnică generală și de specialitate. Corespunzător cu dezvoltarea în ritm înalt a industriei chimice în țara noastră și în spiritul acestei noi concepții, în anul 1974, s-a înființat, la București, în cadrul Institutului Politehnic, „Institutul Național de Chimie", cuprinzînd Facultatea de Chimie și Facultatea de Inginerie Chimică și s-au unificat, de asemenea, Facultatea de Chimie a Universității — Iași și Facultatea de Chimie Industrială, formînd Facultatea de Tehnologie Chimică din Institutul Politehnic—Iași. S-a realizat astfel o apropiere între învățămîntul chimic universitar și învățămîntul de chimie industrială politehnic, prin accentuarea pregătirii tehnice a chimiștilor și a pregătirii fundamentale de chimie pentru inginerii chimiști.

Analizînd stadiul actual al industriei chimice, caracterizat prin diversificarea acesteia pe baza materiilor prime existente, a valorificării superioare a materiilor prime și a recuperării pentru reintroducerea în procesele primare de prelucrare a materiilor secundare, rezultă necesitatea dezvoltării unei cercetări științifice proprii și a pregătirii cadrelor pentru realizarea integrală în țară a proceselor tehnologice, a proiectării instalațiilor și a executării utilajelor.

Elaborarea unei tehnologii proprii necesită atît cercetare științifică chimică (anorganică, organică, macromoleculară etc.), cît și cea de inginerie chimică (a operațiilor și utilajelor specifice, a inginerie reacțiilor chimice, aspecte privind ingineria sistemelor și optimizarea acestora, etc.).

Noile direcții de dezvoltare a industriei chimice, complexitatea procesului de cercetare științifică, proiectare, realizare și modernizare a instalațiilor chimice necesită cadre tehnice superioare tot mai bine pregătite, cu profil de inginerie chimică.

Această pregătire cu *un profil larg mecanochimic* se realizează, începînd din anul 1977, în Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice, înființată în cadrul Institutului Național de Chimie, la Institutul Politehnic — București, cuprinzînd cadrele didactice a două catedre de specialitate Chimia fizică și Ingineria chimică.

Din același an, în cadrul Institutului Național de Chimie, cele două facultăți de chimie și de inginerie chimică au fuzionat în Facultatea de Tehnologie Chimică.

Profilul mecanochimic nu reprezintă o dezvoltare a profilului mecanic, nu a derivat din acest profil și nu este o alăturare a profilului chimic și a celui mecanic; este un profil de sine stătător, însumînd componentele necesare noului stadiu și, mai ales, direcțiilor de dezvoltare care se manifestă în această importantă ramură industrială, care creează specialistul în inginerie chimică, specialist de sistem.

Planurile de învățămînt — cursuri de zi și cursuri serale — elaborate de Consiliul profesoral al facultății și aprobate de Ministerul Educației și Învățămîntului, și programele analitice ale disciplinelor de studiu în Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice urmăresc, prin conținutul lor, să asigure o pregătire teoretică și practică de înalt nivel, deziderat ce se realizează, pe de o parte, prin selecția riguroasă a disciplinelor și, pe de altă parte, prin succesiunea logică a acestora.

În primii ani de studii sînt predate cursuri perfecționate și modernizate într-o serie de *discipline fundamentale* — matematică, metode matematice în ingineria chimică, fizică, programare și informatică —, precum și *discipline tehnice de bază* — desen tehnic și geometrie descriptivă, mecanică și rezistența materialelor, electrotehnică și electronică industrială, automatizări și bazele ingineriei mecanice — care oferă studenților cunoștințe generale în domenii adiacente profesiei lor.

Pregătirea studenților în profilul facultății se realizează prin predarea unui pachet de discipline de specialitate, obligatorii și opționale. Sînt incluse în categoria cursurilor obligatorii disciplinele: chimie anorganică și analitică, analiză instrumentală, chimie organică, chimie fizică, știința materialelor, tehnologie chimică și procese chimice tip, calculul mecanic și construcția utilajului chimic și, începînd cu anul II de studii, disciplinele specifice ingineriei chimice: termodinamică tehnică, procese hidrodinamice și utilaje specifice, procese de transfer termic și utilaje specifice, procese de transfer de masă și utilaje specifice, reactoare chimice, ingineria sistemelor și optimizarea proceselor chimice, proiectarea și montarea instalațiilor chimice, conducerea prin calcula-

tor a proceselor chimice, programarea experimentelor și analiză statistică.

Trebuie semnalat că discipline noi, ca: *ingineria sistemelor, programarea experiențelor și prelucrarea statistică a datelor experimentale, optimizarea proceselor chimice, proiectarea și montarea instalațiilor chimice* și *conducerea prin calculator a proceselor chimice*, vin să asigure integrarea rapidă a absolvenților în problematica combinatelor chimice, unități integrate, în care produsele și subprodusele unei linii devin materii prime pentru alte linii tehnologice, acești coloși industriali, sensibili la orice schimbări ale condițiilor de funcționare și, în același timp necesar a fi suficient de elastici pentru a se adapta ușor sau automat la modificări impuse sau întîmplătoare.

Pentru un învățămînt flexibil, pentru dezvoltarea și adîncirea studiului individual ca urmare a orientării preocupării studenților către direcții noi de cercetare, în vederea introducerii în industrie a unor procese și utilaje cu performanțe îmbunătățite, *disciplinele de specialitate opționale* cuprind pachete de discipline profilate pe domeniile: intensificarea operațiilor de transfer, reactoare chimice catalitice, procese biochimice industriale, reologie și mașini pentru prelucrarea polimerilor.

Se realizează adaptarea treptată la tendințele noi care apar în domeniul ingineriei chimice, noi grupuri de discipline opționale fiind deja pregătite: separări multicomponente, dezvoltare utilaje termice, energetică chimică și solară.

O altă categorie de discipline prevăzute în planul de studii o constituie cea referitoare la problemele economice și legislative ale industriei chimice, cuprinzînd cursurile de organizare și conducere a întreprinderilor chimice, sisteme informatice și analiza economică a întreprinderilor.

Disciplinele de științe sociale (filozofie, economie politică, socialism științific, probleme fundamentale ale istoriei patriei și P.C.R.) sînt menite să asigure studenților pregătirea politică corespunzătoare unor viitori specialiști și conducători de întreprinderi, să le permită interpretarea corectă a fenomenelor naturii, înțelegerea politicii economice din țara noastră, în vederea aplicării acesteia la locul de muncă.

În laboratoare de profil, s-au realizat, printr-o muncă de concepție și autodotare, lucrări practice specifice în domeniile proceselor hidrodinamice, știința materialelor, procese de transfer termic și de masă, reactoare chimice, procese chimice tip, chimie fizică; facultatea dispune, de asemenea, de un calculator I-100 care permite dialogul permanent al studentului cu calculatorul.

Pentru majoritatea disciplinelor de specialitate au fost publicate manuale, cărți de probleme, îndrumătoare de laborator, cărți pe domenii de specialitate, bibliografie suplimentară sub forma a numeroaselor articole cu cercetări românești — originale — teoretice, experimentale și aplicative de inginerie chimică publicate în revistele din țară și din străinătate.

Necesitatea pentru învățămînt de a devansa viitorul, pregătind specialiști pentru tehnica viitorilor 40—50 ani, evoluția în ritm accelerat a marilor probleme ale lumii — scăderea resurselor naturale de materiale și energetice, creșterea populației și a consumului —, dezvoltarea rapidă a științei și tehnicii impun dezvoltarea unui învățămînt capabil să asigure *modul ingineresc de gîndire* (nu o culegere de rețete), cu o logică tehnică descătușată de formalism și susținută de curajul opiniei proprii.

Așa cum se exprimă A. Toffler [7] în „Șocul viitorului"—„Analfabetul de mîine nu va fi cel care nu știe să citească, ci acela care nu a învățat cum să învețe". Acest deziderat se realizează atît prin perfecționarea formelor de învățămînt (înmulțirea cursurilor la alegere, perfecționare postuniversitară etc.), cît, mai ales, prin legarea strînsă a învățămîntului de cercetare, proiectare și producție.

Studenții desfășoară astfel o activitate productivă prin care se urmăresc: cunoașterea diferitelor tipuri de mașini-unelte, familiarizarea cu principalele tehnologii de fabricare a utilajelor chimice, cunoașterea etapelor necesare realizării fizice a obiectivelor din industria chimică, însușirea proceselor tehnologice și a modului de operare a instalațiilor chimice, noțiuni privind organizarea proceselor de producție.

Activitatea de cercetare-proiectare, efectuată de studenți în ultimii ani de studii, se axează, în prezent, pe următoarele direcții: experimentări la scară de laborator și pilot privind procesele hidrodinamice, de transfer de masă și de căldură, modelarea, simularea și optimizarea reactoarelor chimice, metode pentru obținerea și corelarea constantelor fizice și a proprietăților de transport necesare proiectării, dimensionarea tehnologică, proiectarea și fabricarea utilajelor chimice. Problemele din cadrul activității de cercetare științifică se rezolvă pe bază de contracte cu întreprinderi productive, cu Institutul Central de Cercetări Chimice, cu institutele de inginerie tehnologică.

Această legătură, în condițiile dezvoltării bazei materiale, a stimulat creativitatea științifică a colectivelor de cadre didactice, la care au fost antrenați și numeroși studenți.

În noile condiții, cercetarea științifică s-a desfășurat cu importante contribuții la dezvoltarea cercetărilor fundamentale și, mai ales, la rezolvarea numeroaselor probleme puse de economia noastră în plină dezvoltare.

Planul de cercetare al facultății, parte integrantă din planul departamental al Institutului Central de Cercetări Chimice — București evidențiază principalele direcții de cercetare.

La catedra de inginerie chimică:

— studiul mecanismelor fenomenelor de transfer de masă și căldură în vederea intensificării proceselor industriale, a micșorării gabaritelor utilajelor, a reducerii consumurilor energetice, a dezvoltării principiilor constructive și funcționale ale utilajelor chimice, a perfecționării tehnologiilor industriale;

— modelarea matematică a proceselor, simularea regimurilor de funcționare, elaborarea de algoritmi de dimensionare în vederea proiectării optime a utilajelor și sistemelor chimice, creșterii capacităților de producție și conducerii cu calculatorul.

La catedra de chimie fizică:

— relații structură moleculară—proprietăți fizico-chimice la substanțe fiziologic active;

— surse noi de energie (conversie fotochimică și stocare de energie solară, pile de combustie cu săruri topite);

— protecții anticorosive;

— studii de chimie fizică a unor materiale și teme privind protecția mediului înconjurător (epurarea apelor reziduale industriale, transportul radionuclizilor artificiali în ape); obținerea de materiale noi.

Dintre realizările pentru industrie elaborate în cadrul celor două catedre de specialitate a facultății se evidențiază:

— dimensionarea optimă, pe baza unui pachet de programe de calcul, a schimbătoarelor de căldură răcite cu aer, pentru industria petrochimică și rafinării; pe baza studiilor experimentale și a programelor elaborate, au fost dimensionate tehnologic peste 100 schimbătoare de căldură pentru obiective din țară și străinătate (Siria, Iordania, Turcia);

— elaborarea unui procedeu de recuperare a policlorurii de vinil din deșeuri, prin dizolvare și extracție; pe baza cercetărilor de laborator și pilot, se va realiza o instalație semiindustrială la întreprinderea „Dermatina"-Timișoara;

— modelarea matematică a procesului de piroliză a hidrocarburilor. S-au elaborat modele matematice și programe de calcul pentru simularea procesului de piroliză, pornind de la materii prime de natură diferită. Modelele elaborate permit o stăpînire mai bună a procesului tehnologic, optimizarea conversiei și conducerea cu calculatorul a proceselor;

— studiul procesului de extracție a sulfului din concentrate prin autoclavizare. Pe baza cercetărilor de laborator și micropilot a fost pusă la punct tehnologia obținerii sulfului din concentrate sărace în sulf și s-au realizat, sub directa operare a cadrelor didactice, peste o sută de șarje industriale la Exploatarea Minieră-Călimani;

— „agregat cu tambur rotativ pentru extracția zahărului"; pe baza cercetărilor cineticii de extracție și în colaborare cu catedra de utilaj tehnologic din Institutul Politehnic-București s-a efectuat proiectul de execuție a agregatului construit la Fabrica de Utilaj Metalurgic — Întreprinderea de Utilaj Tehnologic, Buzău;

— procedeu pentru obținerea vitaminei D_2 prin iradiere;

— pulberi magnetice aplicate în defectoscopie;

— procedeu de depunere de pelicule prin electroforeză;

— procedeu pentru fabricarea aditivilor pentru betoane.

Acționînd în direcția înfăptuirii în condiții optime a obiectivelor învățămîntului în domeniul integrării cu cercetarea și producția indicate de conducerea de partid și de stat, colectivele de cadre didactice au devenit mai receptive la problemele producției și au înțeles pe deplin necesitatea desfășurării unei activități sistematice, punîndu-și întreaga capacitate creatoare în slujba rezolvării acestor probleme, conștiente fiind de aportul acestor activități în perfecționarea profesională.

Ținînd seama de perspectiva evoluției dezvoltării industriale în țara noastră, un rol deosebit îi revine învățămîntului chimic în formarea și maturizarea cadrelor de tehnicieni, ingineri și cercetători — *creatori și militanți*, deoarece de nivelul de pregătire al acestor cadre depind productivitatea muncii, realizarea performanțelor tehnico-economice ale mijloacelor de producție, calitatea cercetării de avangardă a producției.

Ritmul rapid de înaintare a cercetării științifice, apariția unor noi direcții de cercetare, particularitățile producției moderne fac necesare revizuirea permanentă a programelor de învățămînt, introducerea de noi discipline, extinderea lucrărilor practice, utilizarea de noi metode și tehnici de instruire și cercetare în scopul formării specialiștilor cu o gîndire critică și independentă. Paralel cu realizarea sarcinii intelectual-formative și practic-operative, cadrele didactice depun toate eforturile pentru a-și îndeplini, în primul rînd prin exemplul personal, funcția morală și politico-educativă, pentru a schimba însuși omul — principalul agent productiv, modificînd radical modul său de a se raporta la activitatea productivă.

Bibliografie

1 GRINDEA, D. V. „Învățămînt—producție", Ed. Politică, București, 1973, p. 25.
2. BRATU, A. Em. „Ingineria chimică", Ed. Academiei, R.S.R., 1976.
3. HARDIE, F. W. D. „The empirical tradition in chemical technology, Loughborough college of technology, 1962.
4. LEWIS, K.W., LICHT, J. W. „Chemical engineering progress, 54, nr. 5, 1958.
5. WALKER, H, LEWIS,. K.W. și Mc ADAMS, H. W. „Principles of chemical engineering", Mc Graw Hill, New York, 1923.
6. RUTHERFORD ARIS — „Academic Chemical Engineering in an Historical Perspective"., Ind. Eng. Chem, Fundam., **16**, nr. 4., 1977, p. 1
7. TOFFLER, A. „Șocul viitorului", Ed. Politică, București, 1973.

OCTAVIAN SMIGELSCHI
GHEORGHE SOARE

Un model al transferului de căldură la fierberea nucleată

C.Z.: 66.046.7:536.24.001.57

În lucrare se propune un model fizic al procesului de transfer de căldură la fierberea nucleară, în care forțele interfaciale la interfața vapori-lichid microstrat și evaporarea lichidului din microstrat joacă un rol esențial. Pe baza acestui model fizic, se propune un model matematic pentru hidrodinamica microstratului și unul pentru transferul de căldură de la suprafața solidă, la lichidul din microstrat, acestea fiind soluționate analitic. Se obține o ecuație criterială (31), pentru calculul coeficientului de transfer de căldură de la suprafața solidă, la lichidul din microstrat.

A physical model of the heat transfer process at nucleate boiling is presented, in which the interface forces at the microlayer vapour-liquid interface and the evaporation of liquid from microlayer play an essential role. Based on this physical model, a mathematical model is proposed for the microlayer hydrodynamics and one for the heat transfer from the solid surface to the microlayer liquid, which are analytically solved. A criterial equation (31) for the computation of the heat-transfer coefficient from the solid surface to the microlayer liquid is obtained.

В настоящей работе предлагается физическая модель процесса теплопередачи при пузырком кипении где межфазные силы на поверхность раздела пар-микрослойная жидкость и испарение жидкости из микрослоя играют существенную роль. На основе этой физической модели предлагается одна математическая модель для гидродинамики микрослоя и другая — для теплопередачи от твёрдой поверхности к жидкости из микрослоя. Эти модели решаются аналитическим путём. Получается критериальное уравнение, (31), для расчёта коэффициента теплопередачи от твёрдой поверхности к жидкости из микрослоя.

Analiza mecanismelor proceselor de transfer de căldură și masă reprezintă o direcție constantă de cercetare în cadrul școlii românești de inginerie chimică, fondată de către academician Emilian Bratu, scopul urmărit fiind înțelegerea mai profundă a fenomenelor, obținerea unor relații pentru descrierea cantitativă a acestora și detectarea posibilităților și condițiilor de intensificare.

Lucrarea este destinată unei analize teoretice, bazate pe observații experimentale prezentate în literatură, a procesului de transfer de căldură la fierberea nucleată, regim de fierbere întîlnit la majoritatea fierbătoarelor și evaporatoarelor din industria chimică.

Caracteristic fierberii nucleate este apariția, creșterea și desprinderea bulelor de vapori de pe suprafața de transfer termic. Apariția și creșterea bulei pe centrii activi de nucleație pune în mișcare stratul de lichid din imediata vecinătate a suprafeței solide, iar desprinderea bulei și înaintarea ei prin lichid complică și mai mult curgerea lichidului, datorită turbioanelor ce apar în zona din spatele bulei.

Datorită complexității sale și a numărului mare de factori care îl influențează, este foarte dificil de făcut o analiză teoretică exactă a procesului. În literatura de specialitate, se disting cîteva tipuri de modele care încearcă și reușesc, în parte, să explice transferul de căldură la fierberea nucleată.

În perioada anilor '50, într-o serie de lucrări, se pornește de la ideea că transferul termic la fierberea nucleată este determinat de un proces de microconvecție, ce are loc în imediata vecinătate a suprafeței de încălzire, datorat creșterii și desprinderii bulelor de vapori. Pe baza unui astfel de model Foster și Zuber [1, 2], au obținut ecuații semiempirice pentru coeficientul de transfer și fluxul termic maxim, care concordă cu o serie de date experimentale.

Chi-Yen Han și Peter Griffith [3] formulează un model al transferului de căldură la fierbere, cu ajutorul teoriei convecției în masă a stratului limită nestaționar. Ei consideră că în jurul bulei se formează un strat de lichid supraîncălzit, care este transportat de bulă, după ce aceasta se

Prof. dr. ing. OCTAVIAN SMIGELSCHI și ing. GHEORGHE SOARE, Institutul Politehnic – București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

desprinde, în masa de lichid. În același timp, lichidul mai rece curge pe suprafața de încălzire și îi ia locul.

În 1963, Zuber [4] extinde teoria convecției naturale asupra transferului de căldură la fierbere. Zuber consideră că sursa curgerii este bula în creștere, iar hidrodinamica procesului este formulată în mod similar cu curgerea în sisteme bifazice, unde viteza de curgere este proporțională cu fracția volumetrică a fazei disperse. Un model asemănător este conceput de Tien [5], în care curgerea este considerată cu punct stagnant pe o placă plană în regim laminar.

În 1961, Moore și Mesler [6] au descoperit prezența unui strat subțire de lichid între bula de vapori și suprafața de încălzire (microstrat) și, din acest moment, au apărut lucrări în care sînt propuse mecanisme de un alt gen.

Cooper și Lloyd [7] și Cooper [8] propun un model în care țin cont de evaporarea microstratului și contribuția acestuia la transferul termic.

Sernas și Hooper [9] au analizat cinci modele analitice considerate ca cele mai plauzibile, ajungînd la concluzia că cel mai adecvat este un model care presupune o grosime relativ mare a microstratului și temperatura interfeței egală cu temperatura de saturație.

Analizînd comparativ diversele categorii de modele destinate descrierii procesului de transfer termic la fierberea nucleată, rezultă un plus de plauzibilitate pentru modelele cu microstrat, care au avantajul includerii automate a procesului de vaporizare, spre deosebire de celelalte categorii de modele, pentru care vaporizarea lichidului supraîncălzit este ignorată, sau chiar inexplicabilă. Cu toate acestea, modelele cu microstrat nu conduc întotdeauna la o bună concordanță cu datele experimentale și nu permit explicarea cantitativă și calitativă a tuturor observațiilor experimentale.

În această lucrare, se propune un nou mecanism al transferului de căldură la fierbere, în care hidrodinamica microstratului, care este guvernată de forțele de tensiune superficială de la interfața vapori-lichid, și evaporarea acestuia joacă un rol esențial.

Modelul fizic

Forma tipică a unei bule, determinată prin investigarea fotografică a procesului fierberii nucleate a unui lichid pe o suprafață solidă, este cea prezentată în figura 1. Este, de asemenea, cunoscut faptul că între suprafața solidă și bula de vapori persistă [12] un film subțire de lichid (microstrat), a cărui influență în procesul de transfer de căldură la fierbere este evidentă. Prin măsurători experimentale [6, 10], s-a constatat că temperatura suprafeței calde adiacentă microstratului nu este constantă, ci crește dinspre centrul bulei spre raza exterioară. Pentru această neizotermicitate a suprafeței de încălzire, se va furniza, în lucrarea de față, o explicație cantitativă. În lucrare, se analizează procesul de transfer de căldură la fierberea unui lichid pe o suprafață caldă, pornind de la modelul fizic prezentat în figura 2, în care se presupune că microstratul nu este în repaus, ci într-o mișcare complexă, generată de gradientul de tensiune superficială, care apare, în mod natural, la interfața vapori—lichid. Datorită acestuia, se formează o celulă rotitoare de tip Bénard.

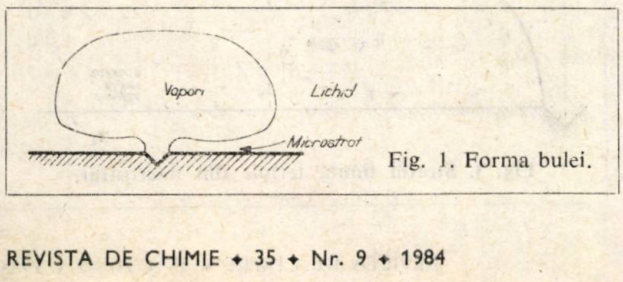


Fig. 1. Forma bulei.

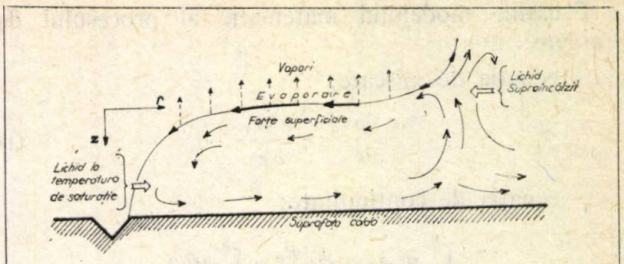


Fig. 2. Modelul fizic.

Astfel, la interfața vapori-lichid, în partea exterioară a bulei, este adus, datorită diferenței de densitate și din motive de continuitate, lichidul supraîncălzit, care se vaporizează. Prin vaporizare și datorită influenței suprafeței de încălzire neizotermă, temperatura scade spre centrul bulei, astfel încît se creează un gradient radial de tensiune interfacială, care pune în mișcare centripetă lichidul din partea superioară a microstratului. O parte din lichidul pus în mișcare se vaporizează, iar restul este refulat de la rădăcina bulei în sens invers, în lungul suprafeței de transfer de căldură.

În acest mod, transferul de căldură din microstrat este determinat de mișcările generate de gradientul de tensiune superficială.

Hidrodinamica microstratului

Pe baza modelului fizic prezentat în figura 2, se formulează modelul matematic al curgerii luînd în considerare următoarele ipoteze simplificatoare:

1) procesul este staționar;

2) viteza în lungul plăcii este independentă de rază;

3) microstratul este de grosime constantă;

4) se ignoră componenta vitezei după direcția normală la placă;

5) gradientul tensiunii superficiale este constant;

6) viteza de evaporare a lichidului este uniformă pe toată interfața vapori—lichid a microstratului;

7) se neglijează variația viscozității lichidului cu temperatura.

Dintre ipotezele enumerate, primele două introduc simplificările cele mai drastice, datorită periodicității formării și desprinderii bulelor de pe suprafața caldă și a duratei, relativ mici, de existență a bulei pe suprafață. În partea finală a lucrării, se vor aduce însă argumente în favoarea plauzibilității acestor două ipoteze.

Ecuațiile modelului matematic al procesului de curgere:

— ecuația de mișcare:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \eta \frac{\partial^2 W_r}{\partial z^2} \tag{1}$$

— ecuația de continuitate:

$$\int_0^{h_0} W_r \mathrm{d}z = G_v \frac{R_0}{2} + \int_{h_0}^{h} W_r \mathrm{d}z \tag{2}$$

— condițiile la limită:

$$1)\ z = h, \quad W_r = 0 \tag{3}$$

$$2)\ z = 0, \quad \eta \frac{\partial W_r}{\partial z} = \frac{\partial \sigma}{\partial r} = \text{grad } \sigma \tag{4}$$

Ecuația de continuitate (2) consemnează egalitatea dintre debitul total de lichid transportat în partea superioară a microstratului de către forțele superficiale și debitul total evaporat, la care se adaugă debitul de lichid refulat centrifug. Condiția limită (4) corespunde echilibrului dintre forțele superficiale și forțele de frecare.

Limita inferioară, h_0, a integralei din membrul drept al relației (2) reprezintă valoarea lui z, la care are loc schimbarea de sens a vitezei lichidului în microstrat. La $z = h_0$, viteza lichidului este nulă. Pentru a obține expresia vitezei, se soluționează analitic modelul (1)—(4).

Integrînd de două ori ecuația (1), se obține:

$$W_r = C_1 + C_2 z + \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial r} z^2 \tag{5}$$

Determinînd constantele de integrare C_1 și C_2 din condițiile limită (3) și (4), se obține:

$$W_r = \frac{1}{\eta}(h - z) \text{ grad } \sigma - \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial r}(h^2 - z^2) \tag{6}$$

Din (2) și (6), rezultă, pentru gradientul de presiune, expresia:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\frac{R_0}{2} G_v - \left(\frac{2}{\eta} h h_0 - \frac{1}{\eta} h_0^2 - \frac{1}{2\eta} h^2\right) \text{grad } \sigma}{\frac{1}{3\eta}\left(h^3 + h_0^3\right) - \frac{1}{\eta} h^2 h_0} \tag{7}$$

Profilul de viteză dat de relația (6) este prezentat în figura 3. Viteza are două valori maxime, una pentru $z = 0$ și a doua pentru $z = \frac{h_0 + h}{2} = h_m$. Mărimea h_0, reprezentînd una dintre valorile lui z, unde viteza se anulează, se poate calcula cu următoarea relație:

$$h_0 = \frac{h}{5} + \sqrt[3]{-\frac{n}{2} + \sqrt{\left(\frac{n}{2}\right)^2 + \left(\frac{m}{3}\right)^3}} + \sqrt[3]{-\frac{n}{2} - \sqrt{\left(\frac{n}{2}\right)^2 + \left(\frac{m}{3}\right)^3}} \tag{8}$$

în care:

$$n = \frac{9\eta G_e R_0}{25 \text{ grad } \sigma} - \frac{7}{125} h^3$$

$$m = \frac{9}{50} h^2 + \frac{3\eta G_e R_0}{10 \text{ grad } \sigma} \tag{9}$$

Transferul termic

Transferul de căldură de la suprafața caldă la lichidul din microstrat este determinat de hidrodinamica microstratului.

Datorită curgerii centrifuge, în lungul suprafeței solide se formează un strat limită termic, în care este concentrată întreaga rezistență la procesul de transfer, figura 3. Ecuațiile transferului de căldură la lichidul din microstrat se obțin plecînd de la ecuația Fourier-Kirchhoff, adaptată modelului fizic propus, și anume:

$$W_r \frac{\partial T}{\partial r} = a\left(\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T}{z^2}\right) \tag{10}$$

În această ecuație, termenii $\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}$ și $\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}$ au ordinul de mărime 10^6, iar termenul $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$ este cu aproximativ un ordin de mărime mai mare. Prin neglijarea acestora, ecuația devine:

$$W_r \frac{\partial T}{\partial r} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \tag{11}$$

Această ecuație se soluționează analitic cu următoarele condiții la limită:

$$1)\ z = h, \quad T = T_p(r) \tag{12}$$

$$2)\ z > h - \delta, \quad T = T_f \tag{13}$$

În regiunea delimitată de planul $z = h_0$ și limita superioară a stratului limită termic, δ, lichidul are temperatura de fierbere T_f, adică temperatura la care ajunge în urma răcirii prin evaporare la interfață, de la temperatura de supraîncălzire T_s.

Pentru soluționarea ecuației (11), se notează:

$$z' = z - h \tag{14}$$

și se obține:

$$W_r \frac{\partial T}{\partial r} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z'^2} \tag{15}$$

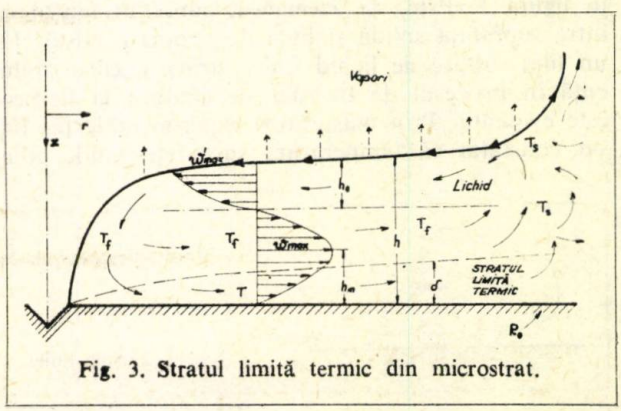


Fig. 3. Stratul limită termic din microstrat.

Condiţiile la limită devin:

$$1)\ z' = 0, \quad T = T_p(r) \tag{16}$$

$$2)\ z' \to \infty, \quad T = T_f \tag{17}$$

Condiţia limită (17) corespunde unei grosimi a stratului limită inferioară grosimii microstratului. Evaluările numerice de la finele lucrării indică, într-adevăr, o grosime a acestuia egală cu aproximativ o cincime din grosimea microstratului. În interiorul stratului limită termic, profilul de viteză poate fi aproximat cu un profil liniar de forma:

$$W_r = k \frac{z'}{h_m} W_{max} \tag{18}$$

în care k este o constantă de proporţionalitate, considerată:

$$k = \left| \frac{\partial}{\partial z'} \left(\frac{W_r h_m}{W_{max}} \right)_{z'=0} \right| = \frac{\text{grad}\,\sigma \cdot h_m}{\eta \cdot W_{max}} \tag{19}$$

de unde:

$$W_r = z' \frac{\text{grad}\,\sigma}{\eta} \tag{20}$$

Ecuaţia (15) devine, astfel:

$$z' \frac{\text{grad}\,\sigma}{\eta} \frac{\partial T}{\partial r} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z'^2} \tag{21}$$

Notînd:

$$y = z' \sqrt[3]{\frac{\text{grad}\,\sigma}{\eta\, ar}} \tag{22}$$

se obţine:

$$\frac{d^2T}{dy^2} + \frac{1}{3} y^2 \frac{dT}{dy} = 0 \tag{23}$$

iar condiţiile la limită, (16) şi (17), iau forma:

$$1.\ y = 0,\ T = T_p(r) \tag{24}$$

$$2.\ y \to \infty,\ T = T_f \tag{25}$$

Soluţia ecuaţiei (23) cu condiţiile la limită (24) şi (25) este:

$$\frac{T_p - T}{T_p - T_f} = \frac{\int_0^y \exp\left(-\frac{1}{9} y^3\right) dy}{\int_0^\infty \left(\exp\left(-\frac{1}{9} y^3\right) dy\right.} \tag{26}$$

şi reprezintă profilul de temperatură în stratul limită termic. Fluxul termic unitar este:

$$q = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial z'} \right)_{z'=0} = \frac{\lambda (T_p - T_f) \left(\frac{\text{grad}\,\sigma}{\eta ar} \right)^{\frac{1}{3}}}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{1}{9} y^3\right) dy} \tag{27}$$

iar pentru coeficientul local de transfer de căldură, α_r, se obţine:

$$\alpha_r = \frac{q}{T_p - T_f} = \frac{\lambda \left(\frac{\text{grad}\,\sigma}{\eta ar} \right)^{\frac{1}{3}}}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{1}{9} y^3\right) dy} \tag{28}$$

Integrala de la numitorul ecuaţiilor (27) şi (28) este o constantă şi are valoarea 1,867. Deci, ecuaţia (28) mai poate fi scrisă sub forma:

$$\alpha_r = 0{,}536\ \lambda \left(\frac{\text{grad}\,\sigma}{\eta ar} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{29}$$

Valoarea medie a coeficientului de transfer termic se obţine prin medierea pe întregul spaţiu de sub bula de rază R_0. Ecuaţia obţinută se poate scrie:

$$\alpha = 0{,}804 \frac{\lambda}{R_0} \left(\frac{\text{grad}\,\sigma \cdot R_0^2}{\eta a} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{30}$$

Grupul $\left(\frac{\text{grad}\,\sigma \cdot R_0^2}{\eta \cdot a} \right)$, reprezintă criteriul Marangoni, (Ma), astfel încît ecuaţia (30) devine:

$$Nu = 0{,}804\ Ma^{\frac{1}{3}} \tag{31}$$

Ecuaţia (31) se poate obţine şi prin soluţionarea ecuaţiilor integro-diferenţiale ale stratului limită. Presupunînd expresii polinomiale pentru profilele de viteză şi temperatură în stratul limită şi determinînd constantele pe baza condiţiilor limită uzuale, se obţine:

$$\frac{W_r}{W_{max}} = 1{,}5 \frac{y}{h_m} - 0{,}5 \left(\frac{y}{h_m} \right)^3 \tag{32}$$

şi:

$$\frac{T_p - T}{T_p - T_f} = 1{,}5 \frac{y}{\delta} - 0{,}5 \left(\frac{y}{\delta} \right)^3 \tag{33}$$

În ecuaţia (33), δ este grosimea stratului limită termic. După ce se determină această grosime din ecuaţia integrală a stratului limită termic, se obţine:

$$Nu = 0{,}921\ Re^{\frac{1}{3}}\ Pr^{\frac{1}{3}} \left(\frac{R_0}{h_m} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{34}$$

în care:

$$Re = \frac{W_{max} R_0}{\nu} \tag{35}$$

$$Pr = \frac{\nu}{a} \tag{36}$$

Mărimea vitezei maxime, W_{max}, poate fi aproximată pe baza ecuaţiei (6), prin:

$$W_{max} = \frac{\text{grad}\,\sigma}{2\eta} (h - h_0) \tag{37}$$

Cu (37), ecuaţia (34) se poate aduce la forma:

$$Nu = 0{,}921\ Ma^{\frac{1}{3}} \left(\frac{h - h_0}{h + h_0} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{38}$$

Se poate constata că ecuaţia (38) diferă foarte puţin de ecuaţia (31), obţinută prin integrarea ecuaţiilor diferenţiale ale stratului limită.

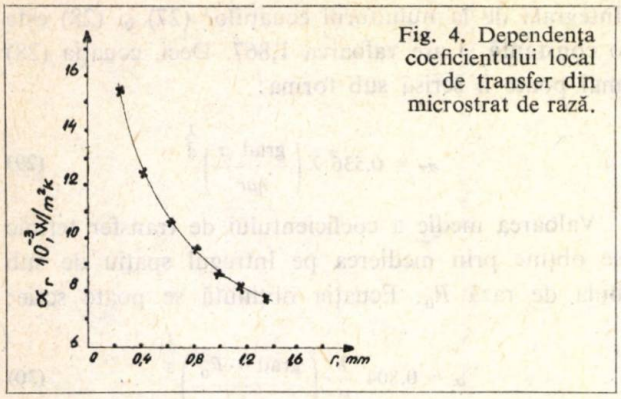


Fig. 4. Dependenţa coeficientului local de transfer din microstrat de rază.

Evaluări numerice

Pentru verificarea modelului s-au calculat valorile vitezei şi coeficientului de transfer termic, cu ajutorul relaţiilor (6) şi (29), în care s-au folosit date numerice comparabile cu cele din literatură, [6] şi [11], şi anume: $h = 0{,}6$ mm, grad $\sigma = 0{,}7$ N/m^2 (pentru o diferenţă de temperatură $T_p - T_f = 5$ grade), $R_0 = 1{,}4$ mm. Cu aceste valori $W_{max} = 0{,}21$ m/s şi $W'_{max} = 0{,}32$ m/s. Timpul necesar unui element de fluid din microstrat pentru a face o rotaţie este, cu aceste valori ale vitezelor maxime, de 0,01 secunde. Cum timpul de staţionare a unei bule pe suprafaţa de încălzire este de ordinul a 0,06 s, rezultă că un element de lichid poate efectua aproximativ şase rotaţii în această perioadă. Acest rezultat este un bun argument în favoarea ipotezei simplificatoare de staţionaritate a procesului. Calculînd grosimea maximă a stratului limită termic din ecuaţia de definiţie a coeficientului de transfer de căldură,

$$\delta = 1{,}5\frac{\lambda}{\alpha} \qquad (39)$$

rezultă: $\delta_{max} = 0{,}12$ mm, o grosime considerabil mai mică decît cea a microstratului. Acest rezultat confirmă ipoteza de la care s-a pornit în soluţionarea problemei de transfer termic.

Valorile coeficientului local de transfer de căldură şi dependenţa lui de rază sînt prezentate în graficul din figura 4. Valorile obţinute prin calcul, pentru coeficientul de transfer termic în microstrat, sînt în bună concordanţă cu valorile raportate în literatură, ţinînd cont de ponderea ariei microstratului, faţă de aria totală de transfer. Este de semnalat şi observaţia că valorile calculate pe baza mărimilor diferenţă de temperatură şi grosimea microstratului corespunzătoare maximului fluxului termic unitar sînt apropriate de cele determinate experimental.

În acelaşi timp, scăderea coeficientului de căldură cu raza justifică, în mod cantitativ, creşterea temperaturii suprafeţei calde, aşa cum s-a observat experimental de către M e s l e r [6] şi Beer şi colaboratorii [11].

Concluzii

În lucrare, se propune un model al procesului de transfer termic în microstratul de lichid existent între suprafaţa de transfer termic şi bulele formate prin fierbere.

Modelul consideră drept motor al mişcărilor din microstrat gradientul de tensiune superficială de la suprafaţa inferioară a bulei, creat datorită răcirii prin vaporizare a lichidului supraîncălzit adus la suprafaţa bulei de către forţele ascensionale şi de către componenta normală a vitezei de curgere. Modelul propus furnizează o imagine consistentă a procesului de transfer termic în microstrat şi permite înţelegerea modului în care lichidul supraîncălzit este adus la suprafaţa de vaporizare. Valorile numerice obţinute pe baza relaţiei (31), dedusă în lucrare, sînt în concordanţă cu datele experimentale din literatură. Modelul propus furnizează, de asemenea, o primă explicaţie cantitativă a variaţiei, paradoxale, a temperaturii suprafeţei calde observate de mai mulţi cercetători. Trebuie menţionat însă faptul că utilizarea ecuaţiei deduse, (31), pentru calculul coeficientului de căldură este condiţionată de existenţa unor informaţii experimentale în legătură cu dependenţa grosimii microstratului, a razei bulelor şi a numărului centrilor activi de supraîncălzirea lichidului. De asemenea, utilizarea ecuaţiei (31) este strict limitată la domeniul de sub bulă şi la perioada de existenţă a acestuia. Extinderea investigaţiei la întreaga arie a suprafeţei de transfer termic şi luarea în considerare a periodicităţii procesului vor face obiectul unor lucrări viitoare.

Notaţii

a — difuzivitatea termică a lichidului;
G_v — viteza de evaporare;
h — grosimea microstratului;
p — presiunea;
r — raza;
R_0 — raza bulei;
T — temperatura lichidului;
T_f — temperatura de fierbere a lichidului;
T_p — temperatura suprafeţei calde;
T_s — temperatura de supraîncălzire a lichidului;
W — viteza lichidului;
z — direcţia normală la suprafaţa caldă;
α — coeficientul de transfer de căldură;
δ — grosimea stratului limită termic;
η — viscozitatea dinamică a lichidului;
ν — viscozitatea cinematică a lichidului;
q — fluxul termic unitar;
λ — conductivitatea termică a lichidului;
σ — tensiunea superficială a lichidului.

Bibliografie

1. FORSTER, N. K. şi ZUBER, N., A.I.Ch.E.J., **1**, 1955, p. 531.
2. ZUBER, N., A.I.Ch.E.J., **3**, 1957, p. 95.
3. HAN, C. Y. şi GRIFFITH, P., Int. J. Heat Mass. Transfer, **8**, 1965, p. 905.
4. ZUBER, N., Int. J. Heat Mass. Transfer, **6**, 1963, p. 53.
5. TIEN, C. L., Int. J. Heat Mass. Transfer, **5**, 1962, p. 533.
6. MOORE, F. D. şi MESLER, R. B., Trans. Am. Int. Chem. Eng., **7**, 1961, p. 620.
7. COOPER, M. G. şi LLOYD, A. J. P., Int. J. Heat Mass. Transfer, **12**, 1969, p. 895.
8. COOPER, M. G.. Int. J. Heat Mass. Transfer **12**, 1969, p. 915.
9. SERNAS, V. şi HOOPER, F. C., Int. J. Heat Mass. Transfer, **12**, 1969, p. 1627.
10. COOPER, M. G. şi LLOYD, A. J. P., Int. Heat Transfer Conf. Chicago, 1966.
11. HAHNE, E. şi GRIGULL, U., "Heat Transfer in Boiling", Academic Press, 1977, Cap. 2, p. 21.
12. ZIJL, W. şi MOALEN-MARON, Chem. Eng. Sci., **33**, 10, 1978, p. 1331.

EMIL DANCIU
TIBERIU DANCIU

Modelarea proceselor de laminare adiabatică a amestecurilcr multicomponente

C.Z.: 536.711:66.001.57

Sînt prezentate variante ale unui model pentru procesele de laminare adiabatică a amestecurilor multicomponente gazoase și lichide, bazate pe modalități diferite de exprimare cantitativă a echilibrului lichid-vapori. Algoritmul propus furnizează raportul dintre faze, temperatura și compoziția fazelor la echilibru termodinamic, stabilit după procesele de laminare care decurg cu evaporare parțială (pentru lichide) sau cu condensare parțială (pentru vapori). Prin simularea acestor procese, se delimitează domeniul de existență a vaporilor umezi la presiunea finală (punctul de rouă și punctul de fierbere). Pentru amestecuri de hidrocarburi inferioare, sînt prezentate rezultatele calculului.

Variants of a model for adiabatic lamination processes of multicomponent gaseous and liquid mixtures, based on different ways of quantitative expressing of the liquid — vapours equilibrium are presented. The algorythm suggested provides the phases ratio, the temperature and composition of phases at thermodynamic equilibrium established after the lamination processes which proceed with partial evaporation (for liquids) or with partial condensation (for vapours). By simulation of these processes, the field of existence of wet vapours at final pressure (condensation point and boiling point) are delimited. For low hydrocarbons, the results of the calculus are presented.

Представлены варианты модели для процессов адиабатического ламинирования газообразных и жидких многокомпонентных смесей, основанные на различных способах количественного выражения равновесия жидкость-пар. Предлагаемый алгоритм даёт соотношение фаз, температуру и состав фаз при термодинамическом равновесии, устанавливающемся после процессов ламинирования которые протекают с частичным испарением (у жидкостей) или с частичной конденсацией (у паров). Симулированием этих процессов определяют область существования влажных паров при конечном давлении (точка росы и точка кипения). Для смесей низших углеводородов приводятся результаты расчёта.

Laminarea adiabatică este un proces termodinamic elementar studiat încă din secolul trecut (efectul Joule-Thomson) [1] și este larg utilizată în procesele de răcire și lichefiere a gazelor și în mașini frigorifice [2]. Asemenea procese apar însă frecvent și în operațiile de separare a unor amestecuri multicomponente de gaze și vapori, gaze dizolvate în lichide sau amestecuri lichide, de exemplu, depresurizarea amestecurilor de reacție conținînd gaze lichefiate sau dizolvate sub presiune, condensări parțiale ale amestecurilor gazoase de reacție, trecerea amestecurilor de hidrocarburi inferioare de la o coloană de rectificare la alta, într-o instalație de separare etc. S-au propus algoritmi și s-au prezentat programe cu care se pot simula procesele care decurg cu realizarea echilibrului între fazele lichid și vapori (fierbere, evaporare, condensare) [3]. Deoarece procesele de laminare adiabatică se produc, frecvent, cu formarea unor amestecuri bifazice aflate în echilibru termodinamic, pentru calculul raportului între faze, a temperaturii realizate după destindere și a compoziției fazelor, este esențial echilibrul lichid—vapori izobar, în sisteme multicomponente.

În cele ce urmează se prezintă un algoritm modificat pentru calculul mărimilor care caracterizează starea realizată după laminarea unor amestecuri multicomponente gazoase și lichide, diversitatea ecuațiilor de echilibru conducînd la variante de lucru. Metoda propusă pentru căutarea temperaturii de echilibru permite și delimitarea domeniului de existență a vaporilor umezi de amestecuri multicomponente (punct de fierbere și punct de rouă).

Prof. dr. ing. EMIL DANCIU și ing. TIBERIU DANCIU, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

LAMINAREA ADIABATICĂ

Principiul întîi al termodinamicii, aplicat la procesul curgerii unui kilogram dintr-un fluid oarecare, conduce la ecuația finită [2]:

$$q_{12} = g(z_2 - z_1) + \frac{1}{2}\left(w_2^2 - w_1^2\right) + h_2 - h_1 + l_{12} \qquad (1)$$

Pentru o curgere adiabatică ($q_{12} = 0$), orizontală ($z_2 = z_1$), în care vitezele fluidului în stările 1 și 2 sînt mici și aproximativ egale ($w_1 \simeq w_2$) și, în absența lucrului mecanic ($l_{12} = 0$), relația (1) conduce la egalitatea entalpiilor în cele două stări ($h_1 = h_2$). Laminarea adiabatică a unui fluid real (printr-un mediu poros (sau, cu aproximație, printr-un ventil de laminare) reprezintă o astfel de curgere în care, evident, variază presiunea, volumul specific și entropia fluidului. Procesul este, deci, ireversibil și poartă denumirea, improprie, de proces izentalpic.

Destinderea laminară a gazelor reale este însoțită de efectul termic Joule-Thomson (cu excepția punctelor aflate pe curba de inversiune) [4, 5].

Pentru o transformare elementară a unui mol de gaz:

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = 0 \qquad (2)$$

Combinînd principiile I și II pentru o transformare cvazistatică:

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \qquad (3)$$

Cum $(\partial H/\partial T)_p = C_p$ și introducînd una din relațiile de reciprocitate (Maxwell), anume $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ în ecuația (3), scrisă pentru un proces izoterm, se obține final:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] = \mu_{JT} \qquad (4)$$

Cunoașterea coeficientului Joule—Thomson diferențial, μ_{JT}, permite calculul variației temperaturii (ΔT) la o variație dată a presiunii (Δp) suficient de mică pentru a putea considera $\mu_{JT} = \text{const}$. Efectul integral de laminare se calculează cu relația:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_1} \mu_{JT}\mathrm{d}p \qquad (5)$$

Literatura oferă puține date experimentale privind coeficientul μ_{JT} pentru substanțe pure, și cu atît mai puțin pentru amestecuri. Se apelează, de obicei, la ecuații de stare pentru gaze reale. Astfel, pentru un gaz van der Waals:

$$V = \frac{RT}{p} - \frac{a}{pV} + b + \frac{ab}{pV^2} \qquad (6)$$

din care, dacă în termenii de corecție se introduce legea gazelor perfecte, prin derivare în raport cu T, se obține:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} - \frac{2ab}{R^2T^2} \qquad (7)$$

Revenind la relația de definiție (4), rezultă:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_H \simeq \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R^2T^2}\right) \qquad (8)$$

Pentru amestecuri de gaze a căror comportare este descrisă satisfăcător de aceeași ecuație de stare, pentru obținerea constantelor a și b se folosesc regulile de combinare:

$$a = \sum_j a_j^{1/2}\, y_j; \quad b = \sum_j b_j y_j \qquad (9)$$

în care y_j este fracția molară a componentei j.

Calculul diferenței ΔT cu ecuația (8) este strict orientativ. În special pentru amestecuri multicomponente, este preferabil ca acest calcul să se facă direct pe baza egalității:

$$H_1 = H_2 \qquad (10)$$

în care entalpiile inițială și finală să fie calculate cu corecțiile necesare pentru cele două stări. Un bilanț al entalpiilor, asociat cu bilanțul de materiale scris pentru fiecare specie din amestec și cu ecuațiile de echilibru lichid—vapori, pentru cazul în care după destinderea laminară adiabatică amestecul fluid ajunge într-o stare situată în domeniul vaporilor umezi, permite calculul fracției vaporilor (α^V), al temperaturii după destindere și al compoziției celor două faze în echilibru.

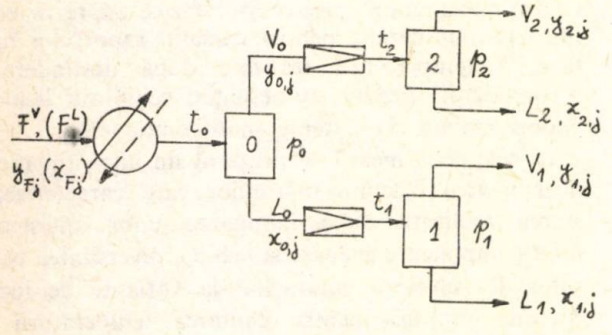


Fig. 1. Schema unei instalații de condensare (evaporare) parțială, urmată de laminarea adiabatică a fazelor rezultate.

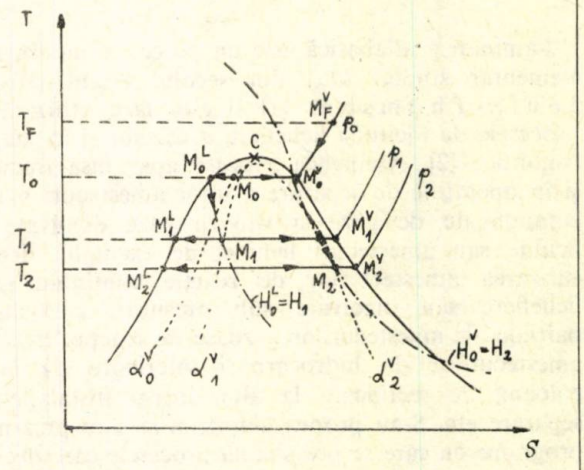


Fig. 2. Reprezentarea proceselor de condensare parțială și de laminare izentalpică în diagrama T—S, pentru o substanță pură.

MODEL PENTRU CARACTERIZAREA FAZELOR DUPĂ LAMINAREA ADIABATICĂ A AMESTECURILOR MULTICOMPONENTE SATURATE

În practica industrială intervin deseori procese de laminare cu amestecuri multicomponente lichide sau în stare de vapori la saturație, provenind, fie din vapori supraîncălziți după un proces de răcire și condensare parțială, fie dintr-un amestec lichid încălzit și evaporat parțial (fig. 1). Pentru o substanță unitară, aflată inițial în stare de vapori supraîncălziți, procesele enumerate pot fi urmărite în diagrama *T-S* (fig. 2). Astfel, vaporii din starea M_F^V sînt răciți și condensați izobar pînă în starea M_0 de vapori umezi (fracția vaporilor α_0^V). După separarea fazelor în nodul 0 (fig. 1), lichidul saturat trece printr-un ventil de laminare, din starea M_0^L, în starea M_1 ($H_0^L = H_1$) de vapori umezi (α_1^V), iar vaporii saturați trec din starea M_0^V, în starea M_2, de vapori umezi (α_2^V), printr-un alt proces de laminare ($H_0^V = H_2$). Cu excepția aerului, nu dispunem de asemenea diagrame pentru amestecuri multicomponente care, în plus, presupun și compoziții diferite ale fazelor lichid și vapori aflate în echilibru în nodurile *i*.

1. Bilanțul de materiale

Ecuația de conservare pentru componenta *j* din amestecurile care intervin în fiecare nod *i* ($i = 0, 1, 2$) se scrie:

a. *Nodul 0* (separarea la echilibru după un proces izobar):

— condensare parțială:

$$y_{Fj} = \alpha_0^V \, y_{0j} + \left(1 - \alpha_0^V\right) x_{0j};\ \alpha_0^V = V_0/F^V \qquad (11a)$$

— evaporare parțială:

$$x_{Fj} = \alpha_0^V \, y_{0j} + \left(1 - \alpha_0^V\right) x_{0j};\ \alpha_0^V = V_0/F^L \qquad (11b)$$

b. *Nodul 1* (separare la echilibru, după laminarea lichidului):

$$x_{0j} = \alpha_1^V \, y_{1j} + \left(1 - \alpha_1^V\right) x_{1j};\ \alpha_1^V = V_1/L_0 \qquad (11c)$$

c. *Nodul 2* (separare la echilibru, după laminarea vaporilor):

$$y_{0j} = \alpha_2^V \, y_{2j} + \left(1 - \alpha_2^V\right) x_{2j};\ \alpha_2^V = V_2/V_0 \qquad (11d)$$

2. Echilibrul lichid—vapori izobar

După tipul ecuației de echilibru lichid—vapori, apar variante ale modelului prezentat. Se cunosc două modalități de exprimare cantitativă a datelor de echilibru lichid—vapori, inclusiv la amestecuri multicomponente.

a. *Modele termodinamice.* Ecuațiile termodinamice ale echilibrelor de faze se exprimă, uzual, pentru sisteme la presiuni ridicate, prin egalitatea fugacităților fiecărei componente în fazele existente. Pentru echilibru lichid-vapori ($f_j^L = f_j^V$), Prausnitz și colaboratorii [6—8] folosesc formularea:

$$\varphi_j \, y_j \, p = \gamma_j \, x_j \, f_j^0;\ j = 1, 2, \ldots, m \qquad (12)$$

Pe această bază, se pot defini constantele de echilibru [9] (de repartiție) prin:

$$K_j = \frac{y_j}{x_j} = \frac{\gamma_j \, f_j^0}{\varphi_j \, p} \qquad (13)$$

În aceste relații, coeficienții de fugacitate φ_j sînt definiți prin:

$$\ln \varphi_l = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_l} \right)_{T,\, v,\, n_{j \neq l}} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln \frac{pv}{n_t \, RT} \qquad (14)$$

cu utilizarea unei ecuații de stare, de preferință ecuația Redlich-Kwong, *l* fiind o componentă dată a amestecului. Produsul $\gamma_j \, f_j^0$ este definit în raport cu starea standard, aleasă pentru componentele supercritice, diferit de cea pentru componentele subcritice. Alegînd o presiune de referință arbitrară P_j^r, se poate scrie, în general, pentru fugacitatea componentei *j* în faza lichidă, la presiunea totală din sistem:

$$f_j^L = x_j \gamma_j (T, \mathbf{x}) \, f_j^{rL}\left(T,\ P_j^r,\ \mathbf{x}^r\right) \exp \int_{P_j^r}^{p} \left(\frac{\overline{V}_j^L (T, p, \mathbf{x})}{RT} \right)_{T, \mathbf{x}} dp \qquad (15)$$

Coeficientul de activitate γ_j, corectat la presiunea de referință P_j^r, este funcție numai de temperatură și compoziția fazei lichide, forma acestei funcții fiind esențial empirică. Menționăm ecuațiile Wilson [10], NRTL [11], UNIQUAC [12] sau UNIFAC [13]. De obicei, relațiile (12) la (15) se utilizează într-o multitudine de aproximații, după condiții și natura componentelor sistemului. Dacă se alege ca stare de referință presiunea de saturație a componentei pure *j*, P_j^s și se lucrează la presiuni moderate, după o serie de simplificări, din ecuația (12) se obține relația, deseori utilizată:

$$p y_j = \gamma_j \, P_j^S \, x_j \qquad (16)$$

Presiunile de saturație (de vapori) se determină cu o serie de ecuații teoretice și empirice, prezentate comparativ de Mihail [14]. Se obțin rezultate bune în domeniul mărginit de temperatura normală de fierbere (T_0) și temperatura critică, cu ecuația:

$$\lg P_j^s = A_j + B_j/T + C_j \lg T + D_j \, T \qquad (17)$$

în care unul din parametrii ajustabili este determinat de punctul normal de fierbere (T_0, P_0^S), iar ceilalți trei, prin metoda celor mai mici pătrate.

Pentru amestecuri de substanțe nepolare (hidrocarburi), se utilizează, frecvent, definiția (13) a constantei de distribuție considerată, în plus, independentă de compoziția celor două faze în echilibru și dată sub formă de nomograme, ca dependență $K_j(p, T)$ [15]. La $p = ct$, dependența $K_j(T)$ poate fi redată prin ecuația:

$$\lg K_j = A_j' + B_j'/T + C_j' \lg T \qquad (18)$$

în care cei trei parametri sînt calculați din date citite din nomogramă.

b. *Model cinetic.* Metoda directă pentru calculul compoziției fazei vapori din compoziția fazei lichide prin ecuații algebrice, deși mai puțin folosită, prezintă avantajul simplității. Ecuații cu doi indici pentru amestecuri multicomponente au fost propuse de Hala [16]. Pornind de la un model de interacțiuni binare, propus de Bratu [17], în vederea deducerii unor ecuații mai generale decît ecuațiile van Laar, și de la cinetica copolimerizării, s-a formulat următorul model privind interacțiunile bimoleculare semnificative [18]:

$$J^* + L^i \underset{k'_{jl}}{\overset{k'_{jl}}{\rightleftharpoons}} (JL)^i \xrightarrow{k_{jl}} J^i + L^V$$

în care specia J^*, activată termic, formează reversibil, prin interacțiune cu specia L, un complex bimolecular la interfață, $(JL)^i$; acesta poate expulza, în faza vapori, specia L. Speciile J și L pot fi diferite sau identice. Pe această bază, s-au dedus relațiile:

$$\alpha_{lm} = \frac{y_l\, x_m}{y_m\, x_l} = \frac{\sum_j P_{jl}\, x_j}{\sum_j P_{jm}\, x_j}; \quad \begin{cases} j = 1, 2, \ldots, m \\ l = 1, 2, \ldots, m-1 \\ P_{jl} = k_{jl}\, K_{jl}\, k_j^*\, k_j^i \end{cases} \tag{19}$$

sau:

$$Y_{lm} = \frac{y_l}{y_m} = \alpha_{mll} \frac{\sum_j \alpha_{jlm}\, X_{jm}}{\sum_j \alpha_{jiml}\, X_{jl}} \tag{20}$$

în care:

$$\alpha_{jlm} = \frac{P_{jl}}{P_{ml}}, \; X_{jm} = \frac{x_j}{x_m} \quad \text{etc.}$$

Ecuațiile (20) au fost verificate, cu bune rezultate, pentru sisteme binare și ternare [19] izobare. Simplitatea acestor relații, în care constantele α_{jlm} se obțin numai din date experimentale pe amestecuri binare, constă în independența lor de compoziție și temperatură, la o presiune dată. Este, însă, necesară cunoașterea variației constantelor cu presiunea și alte ecuații, care să permită calculul temperaturii de echilibru. Asemenea ecuații au fost stabilite, deocamdată, numai pentru amestecuri binare și ternare [18, 19].

3. Bilanțul entalpiilor în procesele de laminare

Pornind de la egalitatea (10), se pot scrie următoarele relații, în cazul în care, la presiunea finală, amestecul este bifazic (vapori umezi):

a. *Pentru laminarea adiabatică a fazei lichide* (procesul $0 \rightarrow 1$):

$$H_0^L = \left(1 - \alpha_1^H\right) H_1^L + \alpha_1^H\, H_1^V \tag{21a}$$

în care:

$$H_0^L = t_0 \sum_j \bar{c}_j^L \Big|_0^{t_0} x_{0j}\, M_j \tag{22a}$$

$$H_1^L = t_1 \sum_j \bar{c}_j^L \Big|_0^{t_1} x_{1j}\, M_j \tag{23a}$$

$$H_1^V = t_1 \sum_j c_j^L \Big|_0^{t_1} y_{1j}\, M_j + \sum_j \Delta^V H_{1j} y_{1j} \tag{24a}$$

b. *Pentru laminarea adiabatică a vaporilor saturați* (procesul $0 \rightarrow 2$):

$$H_0^V = \left(1 - \alpha_2^H\right) H_2^L + \alpha_2^H\, H_2^V \tag{21b}$$

în care:

$$H_0^V = t_0 \sum_j \bar{c}_j^L \Big|_2^{t_0} y_{0j}\, M_j + \sum_j \Delta^V H_{0j}\, y_{0j} \tag{22b}$$

$$H_2^L = t_2 \sum_j \bar{c}_j^L \Big|_0^{t_2} x_{2j}\, M_j \tag{23b}$$

$$H_2^V = t_2 \sum_j \bar{c}_j^L \Big|_0^{t_2} y_{2j}\, M_j + \sum_j \Delta^V H_{2j}\, y_{2j} \tag{24b}$$

S-a ales ca temperatură de referință 0°C și s-a presupus că, la această temperatură, substanța j se află în stare lichidă. Entalpia molară a vaporilor saturați, H_i^V, se calculează adăugînd la entalpia molară a lichidului saturat, puțin variabilă cu presiunea, entalpia de vaporizare calculată la temperatura de echilibru t_i și la presiunea p_i. Sînt recomandabile relații empirice cu cel puțin trei termeni, pentru variațiile $c_j^L(t_i)$ și $\Delta^V H_{j,i}\,(T_i)$, pentru a acoperi domenii mai largi de temperatură:

$$\bar{c}_j^L \Big|_0^{t_i} = a_j + \frac{1}{2} b_j\, t_i + \frac{1}{3} c_j\, t_i^2 \tag{25}$$

$$\Delta^V H_{ij} = A_j'' + B_j''\, T_i + C_j''\, T_i^2 \tag{26}$$

Fracțiunea de vapori în amestecul bifazic rezultat după laminare s-a notat diferit în bilanțul termic (α_i^H), față de bilanțul de materiale (α_i^V), deoarece metoda propusă pentru căutarea temperaturii de echilibru se bazează tocmai pe egalitatea:

$$\alpha_i^H = \frac{H_0 - H_i^L}{H_i^V - H_i^L} = \alpha_i^V \; (i = 1, 2) \tag{27}$$

ALGORITM DE CALCUL

În cele ce urmează, se prezintă un algoritm de soluționare a modelului discutat, pentru situația simplă în care constantele de echilibru K_j depind numai de temperatura nodului $i\,(t_i)$ (amestecuri ideale).

1°. Se delimitează domeniul temperaturilor în care se va lucra, după domeniul presiunilor p_i și după temperaturile de fierbere, la aceste presiuni, ale componentelor extreme ale amestecului, folosind date de presiuni de saturație, și se extrag în acest domeniu valori numerice din tabele (diagrame, nomograme), pentru mărimile care intervin în model, la fiecare componentă a amestecului. (P_j^S, K_j, c_j^L, $\Delta^V H_j$).

2°. Se calculează, prin metode de regresie, ecuații adecvate de variație a acestor mărimi cu temperatura [constantele ecuațiilor (6), (17), (25), (26)] avîndu-se în vedere apropierea eventuală de punctele critice ale componentelor.

3°. Se introduc datele inițiale: p_0, t_0, $x_{Fj}\,(y_{Fj})$ pentru amestecul dat, care, prin evaporare (condensare) parțială, urmează a fi adus în condițiile nodului 0. La reluarea calculului, pentru caracterizarea stărilor din nodurile 1 și 2 (fig. 1), datele inițiale sînt: p_1 și x_{0j}, respectiv, p_2 și y_{0j}.

4°. Pentru inițierea calculului, se alege o temperatură t_i^{in}, care să asigure o valoare α_i^V negativă, dar apropiată de zero. În acest scop, se poate ține seama de delimitarea inferioară de la 1°, care se mediază ponderat cu temperatura t_i^0, citită din diagrama de fierbere construită pentru amestecul binar al componentelor cu concentrațiile cele mai mari în amestecul de intrare (fig. 3).

Fixîndu-se compoziția binară x^0, din construcția grafică rezultă că la $\alpha_i^V = V_i^0/L_i^0 = 0{,}5$:

$$\frac{\Delta^V}{\Delta^L} = \frac{t_r^0 - t_i^0}{t_f^0 - t_f^0} = \frac{V^0}{L^0}$$

din care se calculează t_i^0 și apoi t_i^{in}.

5°. Se calculează P_j^s din ecuații (17) și, în cazul în care se consideră comportarea ideală în faza vapori ($\varphi_j = 1$), rezultă K_j din ecuația (16), sau direct K_j din ecuația (18).

6°. Cu o valoare inițială pentru α_i^V, de exemplu, de 0,5, se aplică metoda Newton-Raphson, pentru obținerea valorii corespunzătoare temperaturii alese. În acest scop, se scriu ecuațiile (11), în care y_{ij} este înlocuit cu expresia din ecuația (13), sub forma:

$$x_{ij} = \frac{y_{Fj}, \ (x_{Fij} \text{ sau } y_{0l})}{1 + (K_{ij} - 1)\,\alpha_i^V} \qquad (28)$$

și se asociază condiția pentru fracțiile molare din faza de vapori:

$$\sum_j y_{ij} = 1$$

Se calculează, succesiv:

$$\alpha_{i,\,k+1}^V = \alpha_{i,\,k}^V - \frac{\sum_j y_{ij} - 1}{\sum_j \frac{dy_{ij}}{d\alpha_i^V}}$$

pînă se îndeplinește condiția:

$$\left| \frac{\alpha_{i,\,k+1}^V - \alpha_{i,\,k}^V}{\alpha_{i,\,k}} \right| \leqslant \varepsilon$$

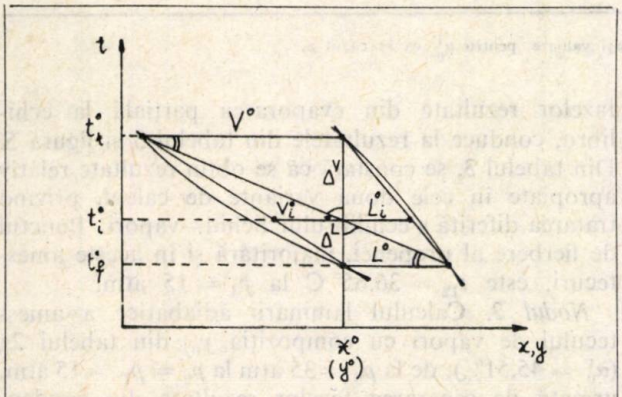


Fig. 3. Modalitate de evaluare a temperaturii t_i^0, în diagrama de fierbere a amestecului binar format din componentele majore.

cu o abatere ε convenabil aleasă (de exemplu, $\varepsilon = 10^{-4}$).

7°. Dacă $\alpha_i^V < 1$, se reia calculul de la 5°, cu o altă valoare $t_{i,\,k+1} = t_{i,\,k} + \Delta t$, alegînd un pas Δt convenabil, eventual variabil, pentru o apropiere cît mai mare de $\alpha_i^V = 0$, la care temperatura respectivă reprezintă punctul de fierbere al amestecului ($t_i = t_{if}$). Se calculează y_{ij} din ecuația (13), cu $x_{ij} = y_{Fj}(x_{Fj}, x_{0j}$, sau $y_{0j})$. În cazul în care $i = 0$ (condensare sau evaporare de echilibru), se continuă, cu un pas convenabil pentru t_0, pînă se atinge valoarea impusă prin datele inițiale. La această valoare, se calculează cu ecuațiile (28) x_{0j}, iar din ecuația (13), y_{0j}. Se poate continua, pînă se realizează $\alpha_0^V = 1$, la care temperatura reprezintă punctul de rouă al amestecului inițial ($t_0 = t_{0r}$), iar compoziția primului condensat se calculează cu ecuația (28). Dacă $i = 0$, calculul este terminat. În cazul în care $i = 1$ sau 2, se trece la etapa următoare de calcul.

8°. După realizarea condiției $\alpha_i^V > 0$, se trece la calculul entalpiilor H_0^L, H_1^L și H_1^V, cu ecuațiile (22a), (23a) și (24a), pentru nodul 1, și, respectiv, H_0^V, H_2^L și H_2^V, cu ecuațiile (22b), (23b) și (24b), pentru nodul 2. (H_0^V și H_0^L se calculează la t_0, o singură dată). Se calculează α_i^H din bilanțul entalpiilor (27) și cu fiecare temperatură $t_{i,\,k+1}$ se obțin, astfel, valori $\alpha_{i,\,k+1}^V$ și $\alpha_{i,\,k+1}^H$ care se reprezintă grafic, în funcție de t_i. La intersecția celor două curbe, se realizează condiția de laminare adiabatică ($H_0^L = H_1$ și $H_0^V = H_2$) la care se citesc: t_i (de echilibru), α_i^V (fracțiunea de vapori după laminare) și compozițiile celor două faze în echilibru, x_{ij} și y_{ij}, calculate cu ecuațiile (28) și (13). Calculul poate fi terminat ca la etapa 7°, cu atingerea punctului de rouă corespunzător ($t_{i,k+1} = t_{ir}$) cînd $\alpha_i^V = 1$. Pentru fiecare iterație, calculul se reia de la etapa 5°.

APLICAȚIE

Pe baza algoritmului prezentat s-a scris un program de calcul, care s-a aplicat la condensarea de

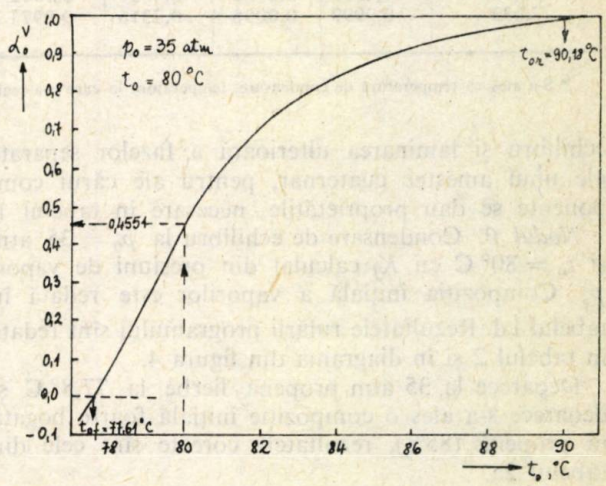


Fig. 4. Diagrama de căutare a fracției α_0^V și a temperaturilor t_{of} și t_{or} la condensarea parțială a amestecului inițial.

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE COMPONENTELOR AMESTECULUI (ETAN, PROPENĂ, PROPAN ȘI *n*-PENTAN)

a. *Presiuni de vapori* P_j^s în atm (între 1 atm și P_c), ec. (17)

j	t_{760}, °C	A	B	C	10^2D	Literatură
C_2H_6	—88,6	51,71020	—1 811,51	—19,94376	1,7883	[20]
C_3H_6	—47,7	54,59956	—2 252,10	—20,40444	1,5091	[20]
C_3H_8	—42,1	68,75476	—2 690,78	—25,95728	1,8376	[20]
n-C_5H_{12}	36,1	—4,21073	—1 229,04	3,69157	—0,32605	[20]

b. *Constante de distribuție, Kj* la 15 atm (între 30 și 80°C), ec. (18)

j	t_c, °C	p_c, atm.	A'	B'	C'	Literatură
C_2H_6	32,3	48,2	—3,90872	—308,140	2,13721	[15]
C_3H_6	91,4	45,4	9,33663	—1 047,733	—2,37791	[15]
C_3H_8	96,8	42,0	12,06105	—1 224,651	—3,27081	[15]
n-C_5H_{12}	197,2	33,0	38,81977	—2 979,651	—12,11512	[15]

c. *Călduri specifice pentru lichide,* c_j^L în kcal/kgK (între 0 și 80°C), ec. (25)

j	M_j	a_j	10^4b_j	10^5c_j	Literatură
C_2H_6	30,070	0,6380	6,580	4,177	[21] (ca C_3H_6)
C_3H_6	42,081	0,6380	6,580	4,177	[21]
C_3H_8	44,097	0,5775	4,302	4,369	[21]
n-C_5H_{12}	72,151	0,5216	1,3414	0,8233	[20], [22]

d. *Călduri molare de vaporizare,* $\Delta^V H_j$ în kcal/kmol (între 0 și 80(140°C)), ec. (26).

j	y_{Fj}	A''	B''	C''	Literatură
C_2H_6	0,020	—13 087,2	130,8	—0,2523	[21] (ca C_3H_6)
C_3H_6	0,850	—13 087,2	130,8	—0,2523	[21]
C_3H_8	0,100	—11 103,2	115,46	—0,22166	[20]
n-C_5H_{12}	0,030	6 381,5	13,250	—0,045356	[15]

Tabelul 2

REZULTATELE CALCULULUI PENTRU CONDENSAREA DE ECHILIBRU (0)

a. $K_j = P_j^s/p_0$

t	α_0^V	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4	Obs.
77,61	—0,0002	0,0200	0,8500	0,1000	0,0300	0,0657	0,8475	0,0839	0,0029	$t_{0,f}$
80	0,4551	0,0095	0,8339	0,1060	0,0506	0,0326	0,8692	0,0929	0,0053	t_0
90,18	0,9999	0,0048	0,6775	0,0949	0,2227	0,0200	0,8500	0,1000	0,0300	$t_{0,r}$

b. K_j din ec. (18)

62,92	0,0005	0,0200	0,8500	0,1000	0,0300	0,0414	0,8655	0,0888	0,0043	$t_{0,f}$
64,74*	0,4553	0,0132	0,8336	0,1042	0,0490	0,0281	0,8692	0,0950	0,0073	t_0
73,32	0,9999	0,0086	0,7316	0,0973	0,1625	0,0200	0,8500	0,1000	0,0300	$t_{0,r}$

* S-a ales ca temperatură de condensare, temperatura la care s-a realizat aceeași valoare pentru α_0^V ca în cazul a.

echilibru și laminarea ulterioară a fazelor separate ale unui amestec cuaternar, pentru ale cărui componente se dau proprietățile necesare în tabelul 1.

Nodul 0. Condensare de echilibru la $p_0 = 35$ atm și $t_0 = 80°$ C cu K_j calculat din presiuni de vapori P_j^s. Compoziția inițială a vaporilor este redată în tabelul 1d. Rezultatele rulării programului sînt redate în tabelul 2 și în diagrama din figura 4.

Deoarece la 35 atm propena fierbe la 77,8° C și deoarece s-a ales o compoziție inițială foarte bogată în propenă (85%), rezultatele corecte sînt cele din tabelul 2a.

Nodul 1. Calculul laminării adiabatice a lichidului cu compoziția x_{0j} din tabelul 2 a (la $\alpha_0^V = 45{,}51\%$), de la $p_0 = 35$ atm la $p_1 = 15$ atm, urmată de separarea fazelor rezultate din evaporarea parțială la echilibru, conduce la rezultatele din tabelul 3 și figura 5, Din tabelul 3, se constată că se obțin rezultate relativ apropiate în cele două variante de calcul, privind tratarea diferită a echilibrului lichid—vapori. Punctul de fierbere al propenei, majoritară și în aceste amestecuri, este $t_{12} = 36{,}65°$ C la $p_1 = 15$ atm.

Nodul 2. Calculul laminării adiabatice a amestecului de vapori cu compoziția y_{0j} din tabelul 2a ($\alpha_0^V = 45{,}51\%$), de la $p_0 = 35$ atm la $p_2 = p_1 = 15$ atm, urmată de separarea fazelor rezultate din condensarea parțială la echilibru, conduce la rezultatele dln tabelul 4 și figura 6.

Avînd în vedere temperatura, evident prea mică a amestecului inițial de vapori (înainte de laminare),

Tabelul 3

REZULTAELE CALCULULUI LA LAMINAREA ADIABATICĂ A LICHIDULUI REZULTAT DUPĂ SEPARAREA FAZELOR ÎN NODUL 0; $p_1 = 15$ atm

a. $K_j = P_j^s/p_1$; $H_0^L = 2562{,}7$ cal/mol la $t_0 = 80°C$

t	α_1^V	α_1^H	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4	Obs.
38,46	0,0009	0,4610	0,0095	0,8339	0,1060	0,0506	0,0346	0,8690	0,0928	0,0057	$t_{1,f}$
40,64	0,4422	0,4425	0,0042	0,8004	0,1099	0,0855	0,0161	0,8761	0,1011	0,0066	t_1
57,43	0,9999	0,2425	0,0018	0,5319	0,0804	0,3859	0,0095	0,8339	0,1061	0,0506	$t_{1,r}$
b. K_j calculat cu ec. (18); $H_0^L = 1974{,}2$ cal/mol la $t_0 = 64{,}74°C$.											
34,95	—0,0004	0,3008	0,0132	0,8336	0,1042	0,0490	0,0340	0,8691	0,0920	0,0049	$t_{1,f}$
36,26	0,2883	0,2889	0,0090	0,8178	0,1071	0,0661	0,0236	0,8726	0,0970	0,0069	t_1
51,37	0,9999	0,1102	0,0041	0,6087	0,0880	0,2993	0,0132	0,8336	0,1042	0,0490	$t_{1,r}$

Tabelul 4

REZULTATELE CALCULULUI LA LAMINAREA ADIABATICĂ A VAPORILOR REZULTAȚI DUPĂ SEPARAREA FAZELOR ÎN NODUL 0; $p_2 = p_1 = 15$ atm

a. $K_j = P_j^s/p_2$; $H_0^V = 4202{,}5$ cal/mol la $t_0 = 80°C$

t	α_2^V	α_2^H	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4	Obs.
34,01	—0,0003	0,9954	0,0326	0,8692	0,0929	0,0053	0,1084	0,8179	0,0734	0,0003	$t_{2,f}$
38,74	0,9768	0,9770	0,0091	0,8297	0,1051	0,0562	0,0332	0,8701	0,0926	0,0041	t_2
39,41	0,9999	0,9747	0,0088	0,8163	0,1038	0,0711	0,0326	0,8692	0,0929	0,0053	$t_{2,r}$
b. K_j din ec. (18); $H_0^V = 4292{,}9$ cal/mol la $t_0 = 64{,}74°C$											
31,50	0,0011	1,0232	0,0281	0,8696	0,0950	0,0073	0,0687	0,8521	0,0785	0,0006	$t_{2,f}$
36,31	0,9999	1,0049	0,0107	0,8143	0,1048	0,0702	0,0281	0,8696	0,0950	0,0073	$t_{2,r}$

în cazul variantei b și, deci, valoarea mare a entalpiei ($H_0^V = 4292{,}9$ cal/mol), era de așteptat ca, în cazul acestei variante, să rezulte $\alpha_0^H > 1$ (lipsa condensării).

O verificare a rezultatelor obținute prin cele două variante de calcul este posibilă, avînd în vedere că la compozițiile cu care s-a lucrat, (preponderența mare a propenei și comportarea apropiată de aceasta

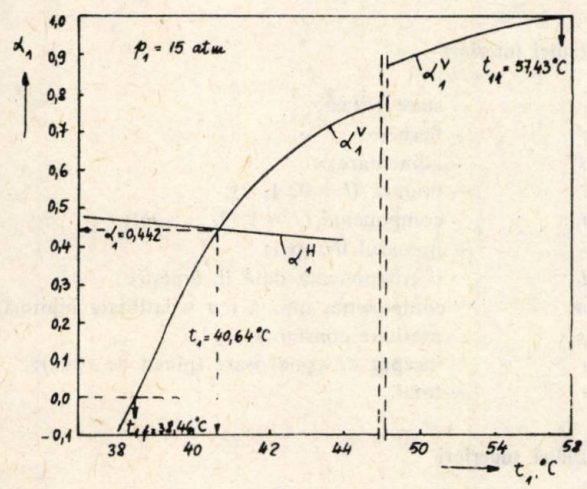


Fig. 5. Diagrama de căutare a mărimilor α_1^V, t_1, t_{1f} și t_{1r} după laminarea amestecului lichid (p_0=35 atm; $t_0 = 80°$; $p_1 = 15$ atm).

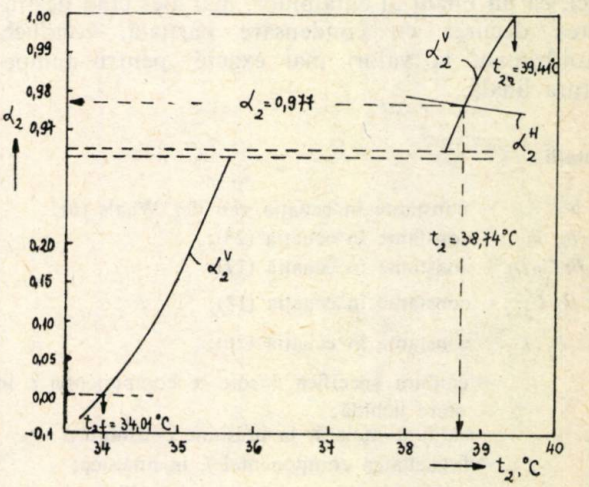


Fig. 6. Diagrama de căutare a mărimilor α_2^V, t_2, t_{2f} și t_{2r} după laminarea amestecului de vapori (p_0 = = 35 atm; $t_0 = 80°C$; $p_1 = 15$ atm).

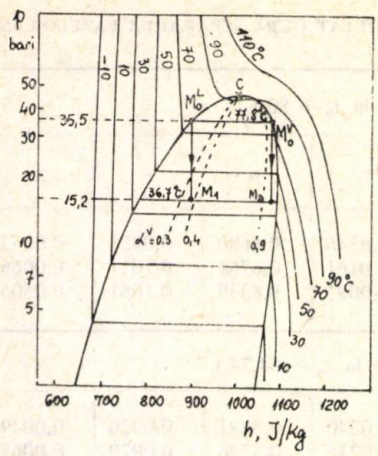


Fig. 7. Urmărirea proceselor de laminare în diagrama lg $p - h$ a propenei [20] (h — scară arbitrară):
$p_0 = 35{,}46$ bari; $p_1 = p_2 = 15{,}2$ bari.
— Laminare lichid saturat $M_0^L M_1$: $\alpha_1^V = 0{,}37$; $t_1 = 36{,}7$°C
— Laminare vapori saturati $M_0^V M_2$: $\alpha_2^V = 0{,}97$; $t_2 = 77{,}8$ °C

a propanului), amestecurile trebuie să se comporte similar cu propena, în condiții identice. În acest scop, în diagrama din figura 7, s-au menționat valorile t_0 la $p_0 = 35$ atm, $t_1 = t_2$ la $p_1 = p_2 = 15$ atm și valorile α_1^V și α_2^V, rezultate după laminarea propenei (ca lichid saturat și ca vapori saturați), citite din diagrama lg p (h) existentă în literatură [20]. Surprinzător, se constată o concordanță sensibil mai bună a rezultatelor obținute cu varianta a). Din acest motiv, în figurile 4—6, s-au reprezentat numai rezultatele acestei variante.

Calculul diferenței $\Delta t = t_0 - t_2$ cu ecuația (8), folosind datele din literatură pentru a, b și $C_p^V(T)$ [23] și regulile de combinare (9) în cazul laminării vaporilor proveniți din nodul 0, făcîndu-se abstracție de prezența pentanului (0,53%mol), a condus la o scădere de aproximativ 10 K față de 41 K, rezultată din varianta de calcul a) și 42 K prin citire directă în diagrama de stare a propenei (fig. 7). Rezultă, deci, că un bilanț al entalpiilor, mai ales cînd destinderea decurge cu condensare parțială, conduce, întotdeauna, la valori mai exacte pentru temperatura finală.

Notații

a, b — constante în ecuația van der Waals (6);
a_j, b_j, c_j — constante în ecuația (25);
A_j, B_j, C_j, D_j — constante în ecuația (17);
A_j^T B_j' C_j' — constante în ecuația (18);
A_j'', B_j'', C_j'' — constante în ecuația (26);
$\bar{c}_j^L$ — căldura specifică medie a componentei j, în stare lichidă;
C_p — căldura molară, la presiune constantă;
f_j — fugacitatea componentei j, în amestec;
f_j^0 — fugacitatea standard a componentei j;
F — debitul molar de amestec inițial;
g — accelerația gravitației;
h — entalpia raportată la 1 kg substanță;
H — entalpia molară;
k_{jl} — constante de viteză, în procese de tranziție lichid—vapori ale componentei l, în interacțiune cu componenta j;
L — debitul molar al fazei lichide;
l_{12} — lucrul mecanic cedat de 1 kg substanță, între stările 1 și 2;
M_j — masa unui mol de componentă j;
n — numărul de moli;
p — presiunea totală;
P_j^S — presiunea de saturație (de vapori) a componentei j;
P_{jl} — probabilități de tranziție lichid—vapori (19);
q_{12} — căldura absorbită (din exterior) de 1 kg substanță, între stările 1 și 2;
R — constanta universală a gazelor;
S — entropia molară;
t — temperatura, °C;
T — temperatura absolută, K;
v — volumul total al amestecului de vapori;
V — debitul molar de vapori; volumul molar de gaz;
$\bar{V}_j^L$ — volumul parțial molar al componentei j, în lichid;
w — viteza fluidului;
x_j — fracția molară a componentei j, în lichid;
$\boldsymbol{x}$ — compoziția generalizată (x_1, x_2, . . ., x_m), a lichidului;
X_{jl} — raportul molar al componentei j, față de componenta l, în faza lichidă;
y_j — fracția molară a componentei j, în vapori;
Y_{jl} — raportul molar al componentei j, față de componenta l, în faza vapori;
z — înălțime;
α^H, α^V — fracțiunea vaporilor într-un amestec lichid—vapori;
α_{lm} — volatilitatea relativă a componentei l, în raport cu m;
α_{jlm} — rapoartele de probabilități (20);
γ_j — coeficientul de activitate al componentei j;
Δ — diferențe;
ε — abatere admisă;
μ_{JT} — coeficientul Joule-Thomson;
φ_j — coeficientul de fugacitate al componentei j.

Indici inferiori

c — stare critică;
f — fierbere;
F — alimentare;
i — noduri, ($i = 0, 1, 2$);
j — componentă ($j = 1, 2, \ldots, m$);
k — numărul iterației;
l — o componentă dată în amestec;
m — componenta ultimă (cu volatilitate minimă);
p — presiune constantă;
r — început de condensare (punct de rouă);
t — total.

Indici superiori

i — interfață;
in — inițial;
L — lichid;
r — stare de referință;

S — stare de saturaţie;
V — vapori;
o — mărimi necesare pentru determinarea t_i^{in}

Bibliografie

1. KIRILLIN, V. A., SÎCEV, V. V. şi ŞEINDLIN A E., ,,Engineering Thermodynamics'', Mir Publ., Moscova, 1976, p. 253, 468.
2. BRATU, E. A., ,,Operaţii şi utilaje în industria chimică'', vol. II, Ed. Tehnică, Bucureşti 1970. p. 191.
3. FRANKS, R. G. E., ,,Modelarea şi simularea în ingineria chimică'', Ed Tehnică. Bucureşti, 1979, p. 113.
4. VÎLCU, R., ,,Termodinamică chimică'', Ed. Tehnică, Bucureşti, 1975, p. 107.
5. SIVOUKIN, N., ,.Thermodinamique et phisique moléculaire'', Ed. Mir, Moscova, 1982, p. 68, 143.
6. PRAUSNITZ, J. M. şi CHUECH, P.L., ,,Computer Calculations for High Pressure Vapour-liquid Equilibria'', Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1968.
7. PRAUSNITZ, J. M., ,,Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria'', Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1969.
8. MATHIAS, P. M. şi O'CONNELL, J. P., Chem. Eng. Sci., 36, 1981 p. 1123.
9. GOTHARD, F.A., ,,Echilibre lichid–vapori'', Ed. Academiei, Bucureşti, 1975.
10. WILSON, G. M., J. Am. Chem. Soc., 86, 1964, p. 127, ORYE, R. V., PRAUSNITZ, J. M., Ind. Eng. Chem., 57, 1965, p. 18.
11. RENON, H. şi PRAUSNITZ, J. M., A.I.Ch.E.J., 14, 1968, p. 135,
12. ABRAMS, D. S. şi PRAUSNITZ, J. M., A.I.Ch.E.J., 21, 1975, p. 116. ANDERSON, J. F. şi PRAUSNITZ, J. M., Ind. Eng. Chem., Proc, Des. Dev., 17, 1978, p. 552.
13. FREDENSLUND, A., GMEHLING, J. şi RASMUSSEN, P. ,,Vapor–liquid Equilibrium Using UNIFAC-a Group Contribution Method'' Elsevier, New York, 1977.
14. MIHAIL, R., Rev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 9,, 1984.
15. KARAPETIANŢ, M. H., Thermodinamique chimique, Mir, Moscova, 1978, p. 325.
16. HÁLA, E., Coll. Czeh. Chem. Com., 24, 1959, p. 2453; ibid. 27, 1962, p. 1323.
17. BRATU, E. A., Bul. Inst. Politehnic Bucureşti, 18, 1956, p. 17.
18. DANCIU, E., Teză de doctorat, conducător E. A. Bratu, Inst. Politehnic Bucureşti, 1967.
19. DANCIU E. şi BRATU, E.A., Rev. Chim. (Bucureşti), 26, nr. 11, 1975, p. 1007.
20. PERRY, R.H. şi CHILTON, C.H. ,,Chemical Engineers' Handbook'', McGrow-Hill, N.Y., 1973.
21. GALLANT, R. W., Hydroc. Processing, 44, 1965, p. 127.
22. * * * Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie'', nr. 10, München 1958, p. 24.
23. * * * ,,Manualul inginerului chimist'', vol. II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1952.

recenzii

* * * Heterogeneous Catalysis. Proceedings of the Fifth International Symposium. Part 1 and 2. Varna, October 3–6, 1983. **Cataliza eterogenă. Lucrările celui de-al cincilea Simpozion internaţional.** Partea 1 şi a 2-a. Varna, 3–6 octombrie 1983. Ed. Academiei de Ştiinţe Bulgare, Sofia, 1983. Partea 1–522 p; partea a 2-a – 490 p.

Lucrarea recenzată constituie o culegere a comunicărilor prezentate în cadrul simpozionului internaţional cu tema: ,,Cataliza eterogenă'', organizat în toamna anului 1983, în R. P. Bulgaria.

Cataliza eterogenă are o importanţă deosebită în domeniul tehnologiilor bazate pe transformările hidrocarburilor şi ale oxidului de carbon, deci, implicit, joacă un rol hotărîtor în rezolvarea problemelor legate de găsirea de noi surse de energie şi de materii prime, probleme care s-au situat în centrul atenţiei participanţilor la simpozion. Într-un număr mare de lucrări s-a observat tendinţa spre aprofundare a cunoştinţelor privind mecanismul reacţiilor catalitice eterogene, mecanismul interacţiunii de suprafaţă.

La simpozion au prezentat comunicări oameni de ştiinţă din 24 de ţări: Anglia, Belgia, R. P. Bulgaria, Canada, R. S. Cehoslovacă, R. P. Chineză, Danemarca, Franţa, R. D. Germană, R. F. Germania, Grecia, India, Iran, Italia, R. S. F. Iugoslavia, R. P. Polonă, Portugalia, R. S. România, Spania, S.U.A., Turcia, R. P. Ungară, U.R.S.S. şi R. D. Vietnam. Comunicările s-au prezentat în două limbi: rusă şi engleză. Fiecare comunicare începe cu un sumar sau cu o scurtă introducere, ceea ce permite cititorului să selecteze într-un timp mai scurt lucrările ce-l interesează, avînd în vedere că cele două volume curprind 163 de comunicări.

O serie de lucrări sînt consacrate hidrogenării oxidului de carbon; astfel, un grup de cercetători din Franţa au prezentat comunicarea ,,Influenţa naturii suporturilor asupra selectivităţii în reacţia $CO+H_2$ pe catalizatori de Ni'', în care sînt redate rezultatele investigării a 7 catalizatori de Ni, depuşi pe diferite suporturi. Reacţia oxidului de carbon cu hidrogenul constituie obiectul şi al lucrărilor intitulate: ,,Catalizatori pe bază de osmiu, pentru hidrogenarea oxidului de carbon'', şi ,,Influenţa porozităţii catalizatorului de zinc-crom asupra selectivităţii şi productivităţii procesului de hidrogenare a oxidului de carbon la alcooli''. Într-o lucrare comună a cercetătorilor din R. P. Bulgaria, R. F. Germania şi Belgia, se dau caracteristicile fizico-chimice ale unor catalizatori de hidrogenare a oxidului de carbon şi se descrie efectul de promotori al combinaţiilor de potasiu, asupra acestora. Lucrarea unor specialişti din Danemarca este consacrată studiului zeoliţilor cu rodiu şi utilizării acestora, în calitate de catalizatori ai reacţiei metanolului cu oxid de carbon, cu formarea acetatului de metil.

Mecanismului catalizei pentru acest grup de reacţii îi sînt consacrate lucrările: ,,Mecanismul hidrogenării oxidului de carbon pe catalizatori de Ru/suport'', ,,Cercetarea neempirică, cu ajutorul mecanicii cuantice, a mecanismului de reducere a CO cu hidrogen pe catalizatori de paladiu'' şi altele.

Modul de interacţiune a oxidului de carbon cu catalizatorii este descris într-o serie de lucrări ca, de exemplu, comunicarea cercetătorilor bulgari şi sovietici cu privire la studiul adsorbţiei oxidului de carbon pe catalizatorii de paladiu şi paladiu-oxid de ceriu, prin metode spectrofotometrice în IR şi cu ajutorul termodesorbţiei, lucrarea cercetătorilor din Polonia ,,Cercetarea interacţiunii oxidului de carbon cu catalizatorii derivaţi de la $Mo(CO)_6/Al_2O_3$, cu ajutorul spectroscopiei în infraroşu'' şi multe altele.

O altă serie de lucrări se referă la oxidarea catalitică a oxidului de carbon, problemă de importanţă deosebită, din punctul de vedere al combaterii poluării atmosferei. Se poate cita comunicarea cercetătorilor bulgari cu titlul ,,Oxidarea oxidului de carbon şi a metanolului la suprafaţa aliajului paladiu-argint'' şi multe altele. Un număr considerabil de comunicări se referă la reacţiile de oxidare a hidrocarburilor alifatice şi aromatice, ca, de exemplu lucrarea lui M. Căldăraru, B. Albu şi N. I. Ionescu, din ţara noastră, cu privire la parametrii redox de oxidare a propilenei, pe catalizatori complecşi de molibden-bismut, sau comunicarea lui K. L. Madhoc din India: ,,Studii cu privire la oxidarea eterogenă în fază de vapori şi la sorbţia-desorbţia toluenului pe catalizator de oxid de Sn–Mo''.

Aceste grupe de lucrări, ca şi celelalte materiale ce au contingenţă cu cataliza eterogenă, publicate în cele două volume de comunicări ale celui de-al 5-lea Simpozion cu privire la cataliza eterogenă, pot prezenta o sursă de documentare valoroasă pentru specialiştii din ţara noastră, care desfăşoară o intensă activitate ştiinţifică şi practică în acest domeniu, mai ales dacă se ţine cont de actualitatea problemelor, nivelul ştiinţific ridicat al lucrărilor, precum şi de faptul că majoritatea acestora au o strînsă legătură cu practica.

TAMARA AMBRUŞ

OCTAVIAN FLOAREA
TĂNASE DOBRE

Structuri dinamice ale straturilor din umplutură mobilă

C.Z.: 66.074.513

În lucrare sînt definite și caracterizate, calitativ și cantitativ, structurile dinamice ale umpluturilor mobile: strat mobil udat, strat mobil parțial înecat și strat mobil înecat. Se analizează, de asemenea, posibilitățile de trecere de la o structură la alta, ca urmare a expandării.

The dynamical structures of the mobile fillings are defined and qualitatively and quantitatively characterized: wet moving-bed partially flooded, moving-bed, and flooded moving-bed. The possibilities of shifting from one structure to another as a consequence of swelling, are also investigated.

В настоящей работе дается определение и характеризуются качественно и количественно динамические структуры подвижных наполнителей: подвижный смоченный слой, подвижный, частично захлебнутый слой и подвижный захлебнутый слой. Обсуждаются, также, возможности перехода из одной структуры в другую в следствие вспенивания.

1. Definirea comportării straturilor din umplutură mobilă

Unul din țelurile importante ale ingineriei chimice îl constituie creșterea productivității aparatelor și instalațiilor utilizate, prin intensificarea proceselor (fundamentale) de transfer. Din acest punct de vedere, utilizarea stratului mobil ca tehnică de intensificare a proceselor de transfer interfazic se înscrie pe direcția de cercetare deschisă în Catedra de inginerie chimică a Institutului Politehnic-București de către academicianul E m i l i a n B r a t u [1—3].

Utilajele cu umplutură mobilă au început să fie folosite, cu deosebit succes, în procese industriale de transfer de masă, în situațiile în care rezultă precipitate, cruste sau fazele de lucru sînt puternic impurificate cu particule solide [4—6]. Astfel, se citează cercetări experimentale de utilizare în procese de rectificare a coloanelor cu talere, ale căror elemente de contactare au fost înlocuite cu umplutură mobilă [7].

Utilajele de acest gen sînt formate din unul sau mai multe straturi susținute de talere, cu o suprafață liberă de la 40 la 90%. Operarea este asemănătoare cu cea a unei coloane cu umplutură, asigurîndu-se o cădere de presiune suficientă menținerii în stare de fluidizare a corpurilor de umplere, stratul putînd expanda liber [6].

Ca umpluturi mobile, se folosesc, de regulă, corpuri de umplere ușoare, de forme diferite și dimensiuni relativ mari (peste 5 mm).

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA și ing. TĂNASE DOBRE, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

Contactul gaz-lichid în astfel de utilaje este excelent, din cauza efortului ridicat de deformare a interfeței, ca urmare a mișcării intense a corpurilor de umplere.

Caracterizarea cea mai generală a curgerii fazelor în coloane cu umplutură se exprimă, adesea, grafic prin curbe de dependență $\Delta P/H - W_g$ pentru diferite valori ale densității de stropire (q_l), curbe care prezintă două puncte caracteristice corespunzătoare funcționării coloanei în condiții de încărcare, respectiv, înecare [8]. Diferite comportări de operare a straturilor din umpluturi mobile rezultă din figura 1, pe baza curbelor de încărcare-înecare, la care s-a adăugat condiția de fluidizare (mobilitate), exprimată de relația (1), relație dezvoltată în expresiile (2)—(5), pentru operare sub punctul de înecare, și în (6)—(8), peste acest punct.

$$\frac{\Delta P}{H} = (1 - \varepsilon_g - \varepsilon_l)\,\rho_p g + \varepsilon_l \rho_l g \qquad (1)$$

în care:

$$\varepsilon_l = \varepsilon_{lst} + \varepsilon_{ld} \qquad (2)$$

Fracțiunea de lichid din strat, ε_l, în momentul începerii fluidizării poate fi încă exprimată ca pentru stratul fix; în aceleași condiții, fracțiunea de particule solide din strat poate fi estimată ca: $(1 - \varepsilon_g - \varepsilon_l) = 1 - \varepsilon_0$, ε_0 reprezentînd fracțiunea de goluri a umpluturii fixe.

Pentru umpluturi sferice, cu $d_p > 10$ mm, operînd sub punctul de înecare, Otake [9] recomandă relaţia:

$$\varepsilon_l = \frac{0{,}00038}{d_p} + 4{,}51\ \mathrm{Re}_l^{0{,}675}\ \mathrm{Ga}_l^{-0{,}5} \qquad (3)$$

care, în urma dezvoltării criteriilor Re_l şi Ga_l, ia forma:

$$\varepsilon_l = \frac{0{,}00038}{d_p} + 4{,}51\ \frac{q_l^{0{,}676}\ \nu_l^{0{,}204}}{g^{0{,}44}\ d_p^{0{,}644}\ \rho_l^{0{,}676}} \qquad (4)$$

Înlocuind expresia (4) în (1), se obţine, pentru căderea de presiune, pe unitatea de înălţime de strat, expresia (5), din care rezultă independenţa valorii $\Delta P/H$ de viteza fictivă a gazului:

$$\frac{\Delta p}{H} = (1 - \varepsilon_0)\ \rho_p g + 4{,}51\ \frac{q_l^{0{,}676}\ \nu_l^{0{,}204}\ \rho_l^{0{,}324}\ g^{0{,}56}}{d_p^{0{,}644}} \qquad (5)$$

Reprezentarea grafică a relaţiei (5), în figura 1, se face prin drepte paralele separate între ele, pentru diametrul şi densitatea particulei considerate constante, prin densitatea de stropire (q_l).

Pentru operarea în strat fix peste punctul de înecare, în care condiţiile dinamice ale celor două faze fluide sînt asemănătoare cu cele din stratul mobil, Kafarov [10] propune, pentru fracţiunea de lichid, relaţiile (6) şi (7):

$$\varepsilon_l = \frac{\varepsilon_0}{1 + A\,\Phi^m} \qquad (6)$$

$$\Phi = \left(\frac{W_g}{W_l}\right)^{1{,}8} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{2{,}8} \left(\frac{\eta_l}{\eta_g}\right)^{0{,}2} \qquad (7)$$

Valorile parametrilor A şi m depind de mărimea adimensională Φ, fiind egale cu 2 şi 0,26 pentru $\Phi < 0{,}5$, respectiv, 2,16 şi 0,16 pentru $\Phi > 0{,}5$. Din aceste considerente, relaţia (1) transcrisă pentru strat mobil devine:

$$\frac{\Delta p}{H} = (1 - \varepsilon_0)\ \rho_p g + \frac{\varepsilon_0\ \rho_l g}{1 + A \left(\frac{W_g}{W_l}\right)^{1{,}8m} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{2{,}8m} \left(\frac{\eta_l}{\eta_g}\right)^{0{,}2m}} \qquad (8)$$

Parametrul principal care determină intersecţia dintre curbele de încărcare-înecare şi condiţiile de mobilitate exprimate de expresiile (5) şi (8) este densitatea corpurilor de umplere.

Se observă că, pentru valori ale celor două tipuri de curbe, corespunzînd la valori $\Delta p/H \geqslant \rho_l g$, umplutura, avînd densităţi mari, se comportă ca strat fix. În cazul corpurilor de umplere cu densităţi mici, intersecţia este posibilă sub punctele de încărcare, iar umplutura se comportă ca strat mobil, asemănător unui strat fluidizat udat cu structură agregativă, denumit strat mobil udat. Aşa cum rezultă din figura 1, pentru stratul mobil udat, viteza minimă de fluidizare scade, cu creşterea densităţii de stropire, q_l, şi creşte, cu densitatea corpurilor de umplere. Între cele două extreme ale valorii densităţilor, se situează cazuri în care umplutura devine mobilă numai odată cu înecarea incipientă a acesteia, formînd stratul mobil parţial înecat, caracterizat de o intensă activitate, ca urmare a mişcării intense a corpurilor de umplere, asociată cu transfer rapid de proprietate, între gaz şi lichid.

În continuare, se prezintă unele aspecte privind densitatea corpurilor de umplere pentru structurile stratului mobil definite în lucrare, cît şi definirea cantitativă a acestora.

2. Densităţi maxime ale corpurilor de umplere

Aşa cum s-a menţionat, comportarea de strat mobil nu apare decît în condiţia în care $\Delta p/H \leqslant \rho_l \cdot g$. Considerînd în relaţia (8), condiţia $\Delta p/H = \rho_l g$ şi $\rho_p = \rho_{p\cdot\max}$, rezultă, pentru densitatea maximă de operare în strat mobil, expresia:

$$\rho_{p\cdot\max} = \frac{\rho_l}{1 - \varepsilon_0} \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{1 + A \left(\frac{W_g}{W_l}\right)^{1{,}8m} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{2{,}8m} \left(\frac{\eta_l}{\eta_g}\right)^{0{,}2m}}\right) \qquad (9)$$

care evidenţiază dependenţa acesteia de proprietăţile şi debitele celor două faze.

În ceea ce priveşte stratul mobil udat, densitatea, $\rho_{p,u}$, se obţine din relaţia (5), în care se înlocuieşte mărimea $\Delta p/H$ prin valori sau expresii corespunzătoare condiţiei de înecare incipientă. Eckert [11] propune pentru căderea de presiune pe unitatea de înălţime de strat, la începutul înecării, relaţiile:

$$\left(\frac{\Delta p}{H}\right)_{in} = n\,Ly\,(1 - \mathrm{m}\,Ly) \qquad (10)$$

$$n = r\,Lx + s \qquad (11)$$

$$m = p\,Lx + q \qquad (12)$$

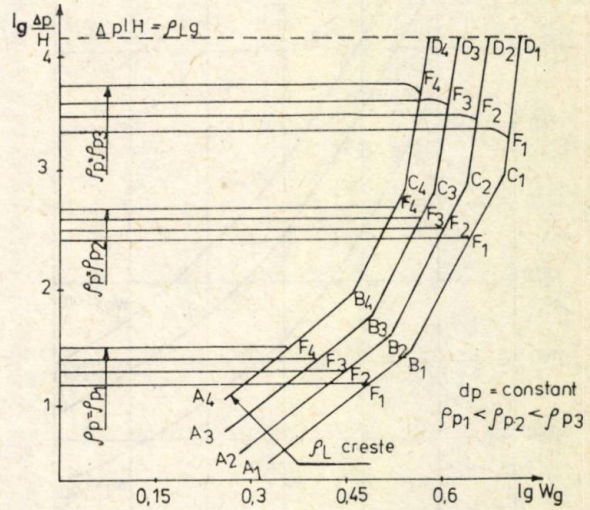


Fig. 1. Moduri de operare a coloanelor cu umplutură mobilă:
$A\ B\ C\ D$ — curbe încărcare — înecare
$B_1B_2B_3B_4$ — puncte încărcare
$C_1C_2C_3C_4$ — puncte înecare
$F_1F_2F_3F_4$ — puncte fluidizare (mobilitate)

în care r, s, p și q reprezintă constante numerice, iar Lx, Ly, coordonatele corelației Lobo, de determinare a vitezelor fazelor corespunzătoare înecării incipiente a umpluturii, definite de relațiile:

$$Ly = \frac{W_g^2 \sigma \rho_g}{g \varepsilon_0^3 \rho_l} \eta_l^{0,2} \tag{13}$$

$$Lx = \frac{G_{m,l}}{G_{m,g}} \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_l}} = \frac{W_l}{W_g} \sqrt{\frac{\rho_l}{\rho_g}} \tag{14}$$

Relațiile (10)—(14) permit, dacă mărimea $\Delta p/H$ este cunoscută, calculul constantelor r, s, p și q, pentru diverse valori ale raportului $(W_l/W_g)_{in}$. În tabelul 1, sînt prezentate datele din lucrarea [12], care permit calculul constantelor r, s, p și q, pentru sistemul aer—apă.

Tabelul 1

DATE PENTRU CALCULUL CONSTANTELOR r, s, p, și q

Nr. crt.	$(W/W_g)_{in}$	Lx	Ly	$\Delta p/H \left(\frac{N}{m^2}\right)$
1	0,0005	0,014	0,24	800
2	0,001	0,028	0,18	800
3	0,005	0,139	0,09	800
4	0,01	0,278	0,055	900
5	0,03	0,835	0,024	1 000
6	0,05	1,39	0,017	1 200
7	0,07	1,94	0,013	1 400

Așa cum rezultă din tabelul 1, pentru valori mici ale raportului $(W_l/W_g)_{in}$, corespunzînd coordonatei Lobo, $Lx < 0,278$ mărimea $(\Delta p/H)_{in}$ este constantă,

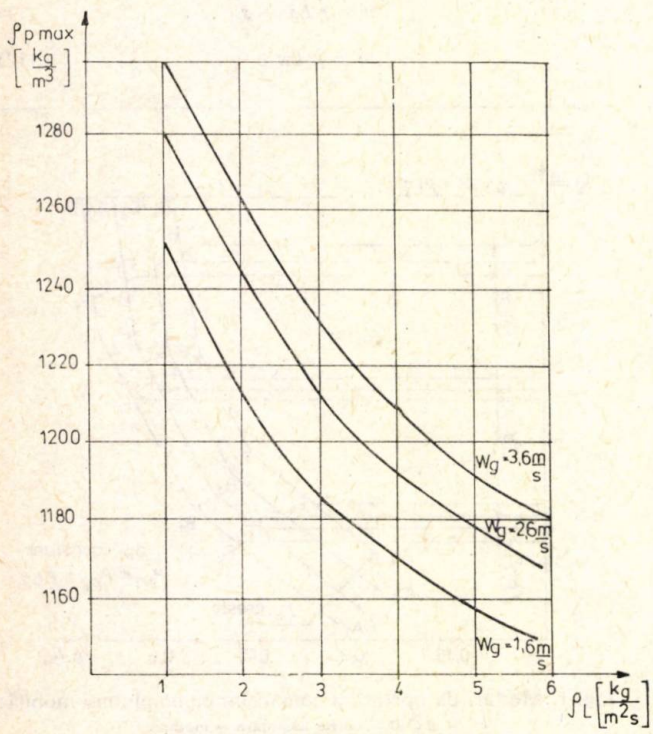


Fig. 2. Dependența ρ_{pmax} de q_l și Wg (sfere $dp = 10 \div 50$ mm).

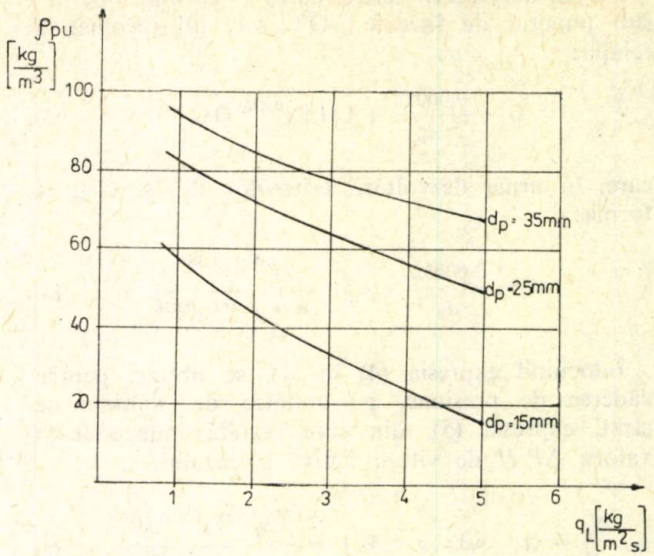


Fig. 3. Dependența ρ_{pu} de q_l și dp ($Wg = 1,6 \div 4,5$ m/s).

iar la valori ale raportului vitezelor de înecare de peste 0,01 (coordonata $Lx > 0,278$), pierderea de presiune se calculează cu relațiile (10)—(12), care, după înlocuirea valorilor $r = 5,32 \cdot 10^4$; $s = 4 \cdot 10^2$; $p = -1$; $q = 1$, rezultate pe baza datelor din tabelul 1 ia forma:

$$\left(\frac{\Delta p}{H}\right)_{in} = 10^4(5,32\, LxLy + 0,04\, Ly)(1 + LxLy + Ly) \tag{15}$$

Cu aceste considerații, rezultă, pentru calculul densității corpurilor de umplere, la operare în strat mobil udat, relația:

$$\rho_{p,u} = \frac{1}{(1-\varepsilon_0)\, g} \left[\left(\frac{\Delta p}{H}\right)_{in} - 4,51 \frac{q_l^{0,676}\, \nu_l^{0,325}\, \rho_l^{0,824}}{d_p^{0,824}}\, g^{0,5} - \frac{0,00038}{d_p}\, \rho_l\, g \right] \tag{16}$$

Pentru verificarea relațiilor (9) și (16), s-au folosit atît date din literatură, cît și date proprii, pentru sistemul aer—apă, în domeniul de variație a coordonatelor Lobo: $0,014 < Lx < 1,94$; $0,013 < Ly < 0,24$.

Rezultatele verificărilor sînt prezentate în figurile 2 și 3 și permit desprinderea următoarelor aspecte:

— densitatea maximă a corpurilor de umplere pentru operare în strat mobil ($\rho_{p\cdot max}$) este independentă de diametrul acestora, crescînd slab, cu viteza fictivă a gazului, și scăzînd cu densitatea de stropire (fig. 2). Valoarea maximă $\rho_{p\cdot max} = 1295$ kg/m³, obținută pentru $q_l = 0,94$ kg/m²s este foarte apropiată de valorile calculate de alți autori [5, 6];

— densitatea maximă a corpurilor de umplere pentru operare în strat mobil udat ($\rho_{p,u}$) crește sensibil cu diametrul corpurilor, așa cum rezultă din figura 3, și scade cu densitatea de stropire, q_l. Datele publicate încadrează valorile $\rho_{p,u}$ între 100 și 300 kg/m³, ceea ce concordă bine cu cele obținute;

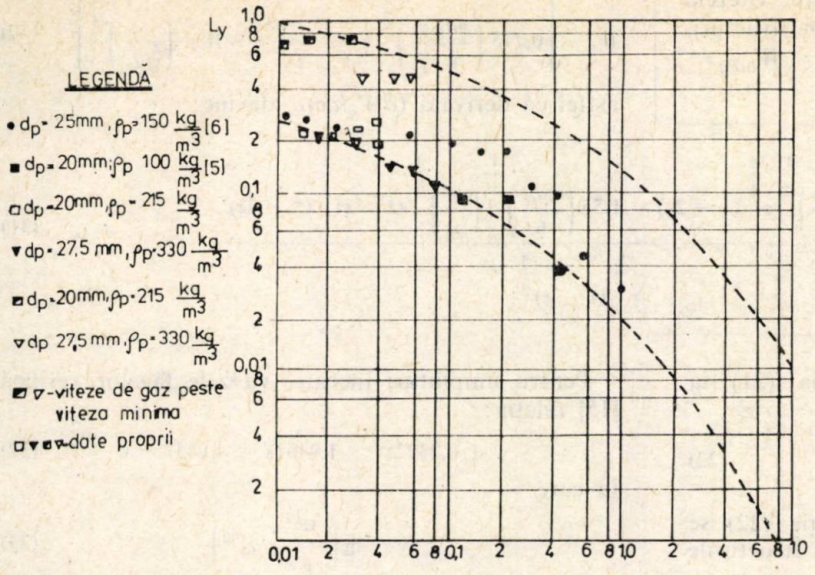


Fig. 4. Reprezentarea operării ca strat mobil parțial înecat în corelația Lobo (umplutură sferică).

Figura 4 reprezintă compararea unor date experimentale, pentru coloane cu umplutură mobilă cu corelația Lobo. Datele proprii calculate în tabelul 2 corespund vitezei minime a gazului la care umplutura devine mobilă (1—10), respectiv, unor viteze mari ale gazului (11—16).t

Din compararea prezeneată, rezultă că datele experimentale st încadrează în coordonata Lobo, între curba caracteristică umpluturilor nearanjate și cea caracteristică umpluurilor aranjate, ceea ce implică operarea ca strat mobil parțial înecat.

Din această constatare, rezultă posibilitatea utilizării graficului din figura 4 în stabilirea structurii dinamice a stratului de umplutură mobilă, cînd sînt impuse debitele celor două faze, precum și forma, mărimea și densitatea corpurilor de umplere.

— operarea ca strat mobil udat este posibilă pentru valori specificate ale parametrilor d_p, W_g și W_l, cu condiția ca densitatea corpurilor de umplere să fie mai mică decît densitatea maximă de operare în strat mobil udat ($\rho_p < \rho_{p,u}$); pentru umplutură sferică, cu densitatea ρ_p, apropiată de $\rho_{p\cdot max}$, operarea se desfășoară ca strat mobil înecat, iar pentru ρ_p mai mare dar apropiat de $\rho_{p,u}$, ca strat mobil parțial înecat.

Condițiile în care are loc operarea ca strat mobil înecat sau ca strat mobil parțial înecat prezentate se completează cu observația, rezultată experimental, conform căreia la operarea ca strat mobil parțial înecat, orice punct satisface corelația L o b o [12].

Tabelul 2

DATE EXPERIMENTALE PENTRU COMPARAREA CU CORELAȚIA LOBO ρ_p = 215 kg/m³; d_p = 20 mm; SFERE DE POLIETILENĂ

Nr. crt.	G_{rl} m³/h	G_{vg} m³/h	W_g m/s	Lx —	Ly —
1	0,04	94	1,59	0,0118	0,25
2	0,08	105	1,8	0,0213	0,291
3	0,10	108	1,83	0,026	0,305
4	0,15	116	1,96	0,036	0,32
5	0,18	128	2,16	0,04	0,35
ρ_p = 330 kg/m³; d_p = 27,5 mm; sfere de polistiren					
6	0,06	105	1,81	0,016	0,233
7	0,10	93	1,65	0,03	0,194
8	0,14	85	1,5	0,046	0,162
9	0,18	80	1,42	0,062	0,143
10	0,22	76,5	1,36	0,08	0,126
exp.:	11—13	ρ_p = 205 kg/n.³,	d_p = 20 mm;	exp: 14—16	ρ_p = 330, d_p = 27,5
11	0,04	175	2,94	0,00062	0,84
12	0,1	175	2,94	0,0163	0,84
13	0,15	175	2,94	0,024	0,84
14	0,14	154	2,58	0,0271	0,464
15	0,18	154	2,58	0,034	0,464
16	0,22	154	2,58	0,044	0,464

3. Stabilitatea operării

Pentru densități ale corpurilor de umplere cuprinse între $\rho_{p,u}$ și $\rho_{p\cdot max}$, este interesant de stabilit dacă un strat de umplutură mobil în forma de strat udat, poate trece, ca urmare a expandării, în forma de strat mobil parțial înecat, iar acesta, mai departe, în strat mobil înecat; aceeași problemă se pune și în cazul unei evoluții în sens invers. Trecerile de la o structură la alta pot avea loc numai dacă se realizează egalitatea fracțiilor de goluri;

$$\varepsilon_{F_u} = \varepsilon_{P_i} = \varepsilon_i \tag{17}$$

Pentru o densitate de stropire cu lichid fixată, fracțiile de goluri pentru cele trei structuri ale stratului mobil se pot exprima prin dezvoltare în jurul vitezei minime de fluidizare:

$$\varepsilon_{P_u} = \varepsilon_0 + \frac{1}{2}\left(W_g - W_{0,P_u}\right)\left(\frac{d\varepsilon}{dW_g}\right)_{P_u} + \ldots . \tag{18}$$

$$\varepsilon_{P_i} = \varepsilon_0 + \frac{1}{2}\left(W_g - W_{0,P_i}\right)\left(\frac{d\varepsilon}{dW_g}\right)_{P_i} + \ldots . \tag{19}$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_0 + \frac{1}{2}\left(W_g - W_{0,i}\right)\left(\frac{d\varepsilon}{dW_g}\right)_i + \ldots . \tag{20}$$

astfel încît relația (17) devine:

$$\left(W_g - W_{0,F_u}\right)\left(\frac{d\varepsilon}{dW_g}\right)_{F_u} = \left(W_g - W_{0,P_i}\right)\left(\frac{d\varepsilon}{dW_g}\right)_{P_i} = \left(W_g - W_{0,i}\right)\left(\frac{d\varepsilon}{dW_g}\right)_i \tag{21}$$

relație care exprimă condițiile de trecere a stratului mobil dintr-o formă în alta. Din determinările experi-

mentale au rezultat diferențe mici între vitezele minime de fluidizare caracteristice fiecărei structuri, astfel încît se poate considera $W_{0,F_u} = W_{0,P_i} = W_{0,i}$; cu aceste considerații, expresia (21) ia forma:

$$\left(\frac{dW_g}{d\varepsilon}\right)_{F_u} = \left(\frac{dW_g}{d\varepsilon}\right)_{P_i} = \left(\frac{dW_g}{d\varepsilon}\right)_i \tag{22}$$

Evaluarea derivatelor ce apar în relația (22) se face prin particularizarea acestora, pentru structurile avute în vedere.

Considerînd stratul mobil udat ca avînd o comportare convențională de strat fluidizat agregativ, criteriul de expandare, E, poate fi exprimat, conform [13], din relația:

$$E = 1 + (W_g - W_{0,F_u})/W_b \tag{23}$$

Dacă se exprimă E în termeni de fracții de goluri:

$$E = \frac{1 - \varepsilon_{0,F_u}}{1 - \varepsilon} \tag{24}$$

relația (23) permite evaluarea vitezei W_g și a derivatei $(dW_g/d\varepsilon)_{F_u}$:

$$W_g = W_{0,F_u} + W_b\left(\frac{1 - \varepsilon_{0,F_u}}{1 - \varepsilon}\right) - W_b \tag{25}$$

$$\left(\frac{dW}{d\varepsilon}\right)_{F_u} = W_b\left[\frac{1 - \varepsilon_{0,F_u}}{(1 - \varepsilon)^2}\right] \tag{26}$$

Viteza de ascensiune a bulelor prin stratul mobil udat, considerînd că acestea ajung de mărimea diametrului coloanei, se exprimă prin:

$$W_b = 0{,}35\sqrt{gD} \tag{27}$$

astfel că relația (26) devine:

$$\left(\frac{dW_g}{d\varepsilon}\right)_{F_u} = 0{,}35\sqrt{gD}\,\frac{(1 - \varepsilon_{0,F_u})}{(1 - \varepsilon)^2} \tag{28}$$

În cazul stratului mobil parțial înecat, așa cum rezultă din cele prezentate anterior, vitezele de circulație ale celor două faze fluide verifică corelațiile de înecare incipientă. Pentru umpluturi sferice înecate incipient, legătura între vitezele de circulație ale celor două faze prin strat, conform [14], rezultă din:

$$W_g^{\frac{1}{2}}\left(\frac{6\rho_g}{gd_p\rho_l}\right)^{\frac{1}{4}}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}\right)^{\frac{1}{4}} + W_l^{\frac{1}{2}}\left(\frac{6}{gd_p}\right)^{\frac{1}{4}}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}\right)^{\frac{1}{4}} = 0{,}775 \tag{29}$$

de unde:

$$W_g = \left[0{,}775\left(\frac{gd_p\rho_l}{6\rho_g}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon}\right)^{\frac{1}{4}} - W_l^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\rho_l}{gd_p}\right)^{\frac{1}{4}}\right]^2 \tag{30}$$

astfel că derivata $(dW_g/d\varepsilon)_{F_i}$ devine:

$$\left(\frac{dW_g}{d\varepsilon}\right)_{P_i} = \frac{1{,}22\left(\frac{gd_p\rho_l}{6\rho_g}\right)^{\frac{1}{2}}\varepsilon^{\frac{3}{4}}(3-2\varepsilon) - 1{,}55\left(\frac{gd_p}{6}\right)^{\frac{1}{4}}\left(\frac{\rho_l}{\rho_g}\right)^{\frac{1}{2}}(1-\varepsilon)^{\frac{1}{4}}(3-2\varepsilon)}{\varepsilon^{\frac{1}{4}}(1-\varepsilon)^{\frac{3}{2}}} \tag{31}$$

Pentru umpluturi înecate, vitezele fazelor verifică [15] relația:

$$y + 0{,}2422x^2 - 1{,}9461x + 4{,}6457 = 0 \tag{32}$$

în care:

$$y = \lg\left(\frac{W_l^2\sigma}{g\varepsilon^3}\eta_l^{0,2}\right) \tag{33}$$

$$x = 2 + \lg\left(\frac{W_l}{W_g}\sqrt{\frac{\rho_l}{\rho_g}}\right) \tag{34}$$

de unde:

$$W_g = \frac{\Phi_l W_l}{104{,}1}\sqrt{\frac{\rho_l}{\rho_g}} \tag{35}$$

în care:

$$\lg\Phi_l = \left[-4{,}1288\left(\frac{W_l^2\sigma}{g\varepsilon^3}\eta_l^{0,2}\right) - 8{,}622\right]^{0,5} \tag{36}$$

Cu aceste considerații, se obține, pentru derivata $(dW_g/d\varepsilon)_i$, expresia:

$$\left(\frac{dW_g}{d\varepsilon}\right)_i = \frac{0{,}137\sqrt{\frac{\rho_l}{\rho_g}}\,10^{\sqrt{-4{,}1822\lg\left(\frac{W_l^2\sigma}{g\varepsilon^2}\eta_l^{0,2}\right) - 8{,}622}}}{\varepsilon\sqrt{-4{,}1822\lg\left(\frac{W_l^2\sigma\eta_l^{0,2}}{g\varepsilon^3}\right) - 8{,}622}} \tag{37}$$

În tabelul 3, se prezintă valorile calculate ale derivatelor (28), (31) și (37).

Așa cum rezultă din datele prezentate, valorile derivatelor verifică inegalitatea:

$$\left(\frac{dW_g}{d\varepsilon}\right)_{P_i} > \left(\frac{dW_g}{d\varepsilon}\right)_{F_u} > \left(\frac{dW_g}{d\varepsilon}\right)_i \tag{38}$$

ceea ce indică stabilitatea stratului mobil.

Înlocuind inegalitatea (38) în relațiile (18)—(20), se stabilește inegalitatea fracțiilor de goluri (lichid și gaz):

$$\varepsilon_{P_i} < \varepsilon_{F_u} < \varepsilon_i \tag{39}$$

care evidențiază faptul că structura dinamică de strat mobil parțial înecat este cea mai compactă, care asigură, pe unitatea de volum, o viteză de transfer de proprietate ridicată. Totodată, la operarea ca strat mobil parțial înecat, se poate stabiliza activitatea interfacială la un nivel dorit, prin alegerea densității corpurilor de umplere.

Tabelul 3

CALCULUL DERIVATELOR $\left(\frac{dW_g}{d\varepsilon}\right)_{F_u}$, $\left(\frac{dW_g}{d\varepsilon}\right)_{P_i}$, $\left(\frac{dW_g}{d\varepsilon}\right)_i$

Nr. crt.	W_l, m/s	ε, m³/m³	$(dW_g/d\varepsilon)_{F_u}$	$(dW_g/d\varepsilon)_{P_i}$ $d_p = 0{,}1$ m	$d_p = 0{,}02$ m	$d_p = 0{,}03$ m	$(dW_g/d\varepsilon)_i$ $d_p = 0{,}01$ m	$d_p = 0{,}02$ m	$d_p = 0{,}03$ m
1		0,4	0,722	9,92	14,3		0,44	0,73	0,94
2		0,5	1,04	14,2	20,77		0,73	1,14	1,48
3		0,6	1,625	20,01	29,08		1,04	1,62	2,06
4	0,00157	0,7	2,89	30,49	40,04		1,42	2,15	2,7
5		0,8	6,5	53,2	76,71		1,82	2,7	3,39
6		0,9	2,6	142,5	209,71		2,25	3,29	4.11
7		0,4	0,722	8,56	14,59	16,22	0,27	0,51	0,71
8		0,5	1,04	12,57	18,97	23,99	0,525	0,875	1,18
9		0,6	1,625	18,35	27,27	33,97	0,78	1,31	1,72
10	0,00315	0,7	2,89	28,48	41,85	51,93	1,11	1,798	2,34
11		0,8	6,5	47,15	69,05	90,69	1,47	2,36	3,02
12		0,9	26	136,9	210,6	243,00	1,88	2,93	3,74
13		0,4	0,722	7,3	11,51	14,85	0,17	0,35	0,54
14		0,5	1,04	11,58	17,68	22,47	0,346	0,68	0,955
15		0,6	1,625	17,08	25,6	32,27	0,597	1,07	1,46
16	0,00471	0,7	2,89	26,95	39,82	49,87	0,888	1,922	2,04
17		0,8	6,5	46,54	69,96	82,53	1,22	2,03	2,69
18		0,9	26	132,7	192,2	238	1,59	2,59	3,39
19		0,4	0,722	4,52	8,21	11,2		0,196	0,31
20		0,5	1,04	8,5	14,01	18,42	0,16	0,423	0,66
21		0,6	1,625	13,02	20,49	27,73	0,31	0,74	1,083
22	0,00785	0,7	2,89	22,78	34,86	44,38	0,59	1,12	1,6
23		0,8	6,5	38,48	50,49	74,07	0,86	1,58	2,2
24		0,9	26	121,1	178,4	222,8	1,18	2,08	2,85

4. Concluzii

1. Sînt descrise trei structuri dinamice pentru umplutura mobilă: strat mobil udat, strat mobil parţial înecat şi strat mobil înecat.

2. Structura dinamică este determinată, în principal, de densitatea şi dimensiunea corpurilor de umplere.

3. S-a demonstrat că stratul mobil este stabil, netrecînd, ca urmare a expandării, de la o structură la alta.

4. Stratul mobil parţial înecat permite controlul activităţii interfaciale; condiţiile de operare pentru această structură dinamică verifică corelaţia Lobo.

Notaţii

D — diametrul coloanei, m;
d_p — diametrul corpurilor de umplere, m;
ε — fracţie de goluri, m³/m³;
g — acceleraţia gravitaţională, m/s²;
ρ — densitatea, kg/m³;
η — viscozitate, kg/m.s;
W — viteză fictivă, m/s;
W_0 — viteză minimă de mobilitate, m/s;
σ — suprafaţa specifică a stratului fix, m²/m³;

indici:

l — faza lichid;
g — faza gazoasă;
F_u — fluidizat (mobil) udat;
P_i — parţial înecat;
i — înecat.

Bibliografie

1. BRATU, F. A. şi TUDOSE, R. Z., Rev. Chim. (Bucureşti), 7, nr. 11, 1956, p. 607.
2. BRATU, E. A. şi GOTHARD. F. A., Rev. Chim. (Bucureşti), 18, nr. 11, 1967, p. 683.
3. BRATU, E. A. şi GOTHARD, F. A., Brevet 48049/1965.
4. DOUGLAS, W. J. M., Chem Eng. Prog. 60, 7, 1964, p. 66.
5. O'NEIL, B. K., NICKLIN, D. J., MORGAN, N. J. şi LEWIG, L. S., Can. J. Che. Eng., 50, 1972, p. 595
6. CHENN, B N., şi DOUGLAS, W. J., Can. J. Chem. Eng., 47, nr. 2, 1968, p. 113.
7. UBAIDILLAEV, A. K., LEVIS, J. P., NIAZOV, M. J., ATAILLAEV, O., Teor. osn. him. tehn., 15, nr. 2, 1981, p. 193.
8. BRATU, E. A., „Operaţii şi utilaje în industria chimică, vol. 2, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970.
9. OTAKE, T., YOSHII, K. şi KUNUGITA, E., Chem. Eng. (Japan), 26, nr. 6, 1962, p. 672.
10. KAFAROV, V. V., Osnovî massoperedachi, Izd. Vis. shkola, Moskva, 1962.
11. ECKERT, J. S., Chem. Eng. Prof., 59, nr. 5, 1963, p. 76.
12. RAMM, V. M., „Absorption of Gases", Moscou, 1968.
13. DAVIDSON, J. F. şi HARRISON, P., „Fluidized Particles", Cambridge, Univ. Press., 1969.
14. WALLIS, G. B., "Two Phase Flow", McGraw-Hill, N.Y., 1968.
15. HSING, N. C., Chem. Eng., 69, nr. 3, 1962, p. 109.

Intrat în redacţie: 29.VI.1984

RADU Z. TUDOSE
CRISTIAN ZĂINESCU

Valuri cicloidale la curgerea filmelor subțiri de lichide nenewtoniene

C.Z.: 532.692

Se face o extindere a analizei curgerii laminare cu valuri, la cazul lichidelor nenewtoniene care ascultă de legea puterii. Printr-un tratament neliniar, se demonstrează existența unor valuri superficiale cicloidale, avînd o amplitudine și o lungime de undă comparabile cu grosimea filmului. Analiza permite abordarea a trei moduri distincte de curgere: curgerea în șuvițe, curgerea netedă și curgerea cu valuri. Se oferă criterii de trecere de la o configurație de curgere la alta, în funcție de numărul Weber, care apare drept un grup adimensional, dominant. Se demonstrează că o curgere în film subțire este cu atît mai stabilă cu cît comportarea pseudoplastică se accentuează.

The paper presents an extension of the analysis of laminar flow to the case of non-newtonian liquids which obey the power law. By means of a nonlinear treatment it demonstrates the existence of some surface cycloidal waves, having a wave amplitude and length comparable with the film thickness. This analysis allows the approaching of three distinct ways of flowing: in strands, flat and with waves. Criteria of passing from one flowing type to another are provided, function of the Weber number which, appears as a dominant nondimensional group. A thin film flowing is more stable when the pseudoplastic behaviour is stronger.

Анализ ламинарного волнистого течения прилагается к неньютоновским жидкостям, подчиняющимся степенному закону. Нелинейной обработкой демонстрируется существование поверхностных циклоидальных волн, обладающих амплитудой и длиной волны, сравнимыми с толщиной пленки. Анализ позволяет затрагивать три отдельные способа течения: пучковое течение, гладкое течение и волнистое течение. Предлагаются критерии перехода от одной конфигурации течения к другой в зависимости от числа Вебера, являющегося доминирующей безразмерной группировкой. Оказывается, что течение в тонкой пленке тем более устойчиво, чем более выразительно псевдопластическое поведение.

Deși aplicațiile curgerii filmelor subțiri de lichid depășesc astăzi granițele industriei chimice, cuprinzînd arii din cele mai diverse, dar de strictă actualitate, cum ar fi tehnologia nucleară, industria aerospațială sau bioingineria, aspectele teoretice ale acestui mod de curgere prezintă destule incertitudini și, într-o serie de probleme, există dezacorduri apreciabile între cercetători.

Dacă pentru mișcarea cu grosime constantă rezultatele lui Nusselt [1], din anul 1916, sînt și în prezent acceptate, studiul regimurilor cu valuri, inițiat de Kapița [2], a relevat un domeniu al cărui complexitate depășește cu mult așteptările.

Cercetări recente oferă o viziune de ansamblu, sensibil schimbată asupra modelului și mecanismului curgerii în film. Astfel, s-a pus în evidență existența a patru zone distincte de curgere [3, 4]: o zonă fără valuri, o zonă cu valuri transversale regulate, o zonă de stabilizare a valurilor (care constă din configurații tip săgeată, configurații rezultate prin deformarea valurilor regulate) și o zonă cu valuri stabilizate. S-a încercat definirea analitică a lungimii zonei fără valuri [5]. Raportarea acestei lungimi pe un domeniu foarte larg de numere Reynolds pune în discuție actuala împărțire în regimuri de curgere și, în special, delimitarea lor [6]. Însuși profilul valurilor regulate din zona secundă, de care se ocupă și lucrarea de față, s-a dovedit diferit de forma sinusoidală tradițională [7]. S-a reușit abordarea teoretică a curgerii complet dezvoltate, a celei mai complexe, adică aceea din zona cu valuri stabilizate [8—10].

Majoritatea substanțelor prelucrate în industria chimică avînd un caracter nenewtonian, în cele ce urmează se face o extindere a analizei curgerii laminare cu valuri în cazul lichidelor la care se poate aplica legea puterii.

Prof. dr. doc. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. CRISTIAN ZĂINESCU, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

Se consideră, deci, curgerea laminară, izotermă a unui film subțire de lichid incompresibil, de-a lungul unui plan înclinat și neted. Se atașază planului sistemul de axe de coordonate, prezentat în figura 1. Mișcarea este plană și predominant unidirecțională. Se pornește de la ecuația curgerii în direcția *ox* și de la ecuația de continuitate:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y}\right) + g_x \tag{1}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \tag{2}$$

Potrivit legii puterii:

$$\tau_{xx} = K\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^n \tag{3}$$

$$\tau_{yx} = K\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^n \tag{4}$$

Atunci

$$\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} = K\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^{n-1}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^{n-1}\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right] \simeq K\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^{n-1}\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \tag{5}$$

Dacă pentru $n = 1$ această aproximație este justificată, similar considerațiilor lui Kapița, în cazul lichidelor pseudoplastice, vor trebui puse restricții asupra indicelui de curgere. Cînd $n \ll 1$, este evident că aproximația nu mai poate fi efectuată. Totuși, întrucît marea majoritate a lichidelor întîlnite în practică au $n > 0{,}3$, aproximația (5) poate fi aplicată fără rezerve [11].

Presiunea este legată de tensiunea capilară la suprafața filmului, tensiune datorată curburii suprafeței [2, 11—13]

$$p = -\sigma\frac{\partial^2 \delta}{\partial x^2} \tag{6}$$

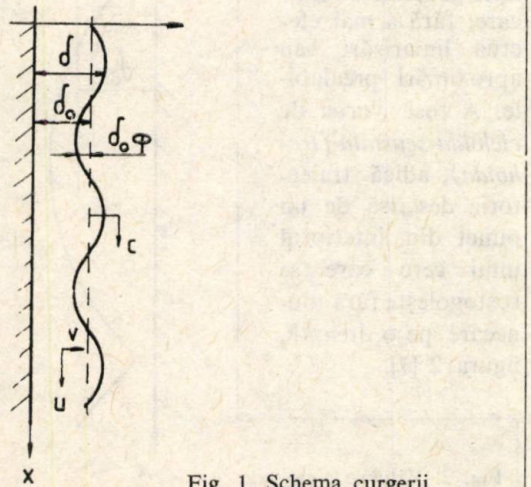


Fig. 1. Schema curgerii.

Pentru o grosime mică a filmului, $(\partial v/\partial y) \gg (\partial v/\partial x)$ și, prin intermediul ecuației de continuitate, se obține:

$$v = -\int_2^y \frac{\partial u}{\partial x}\,dy \tag{7}$$

În absența unor informații experimentale, care persistă și astăzi, se utilizează, local, distribuția vitezei din curgerea fără valuri [14—16]. Conform procedurii lui Kapița, se introduce, însă, o mărime suplimentară: viteza medie în raport cu distanța de la perete, definită prin:

$$\bar{u} = \frac{1}{\delta}\int_0^\delta u\,dy \tag{8}$$

În acest fel, componenta longitudinală a vitezei depinde parabolic de distanța y, după relația [11—13]:

$$u = \frac{2n+1}{n+1}\left[1 - \left(1 - \frac{y}{\delta}\right)^{\frac{n+1}{n}}\right]\bar{u} \tag{9}$$

unde atît $\bar{u}$, cît și δ sînt înțelese, acum, drept funcții necunoscute de distanța x și de timpul t.

Cu considerațiile anterioare, după mediere în direcția y, ecuația de mișcare devine:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \alpha\,\bar{u}\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = \frac{\sigma}{\rho}\frac{\partial^3 \delta}{\partial x^3} - \left(\frac{2n+1}{n}\right)^n\frac{K}{\rho}\frac{\bar{u}^n}{\delta^{n+1}} + g_x \tag{10}$$

unde

$$\alpha = \frac{n+2}{n+1}\cdot\frac{2n+1}{3n+2} \tag{11}$$

Suprafața liberă a filmului este ondulată și s-a dovedit convenabilă din punct de vedere matematic înlocuirea lui δ cu o nouă variabilă, $\varphi(x, t)$, definită prin

$$\delta = \delta_0(1 + \varphi) \tag{12}$$

Dacă se presupune că valurile se propagă cu o viteză constantă, c, este posibil a privi pe $\varphi(x, t)$ drept o funcție de o singură variabilă:

$$\varphi = \varphi(x - c\cdot t) \tag{13}$$

Așa cum este arătat pe larg în lucrarea [7], expresia vitezei medii a rezultat:

$$\bar{u} = \frac{\varphi c + u_0}{1 + \varphi} \tag{14}$$

unde u_0 este viteza medie determinată de grosimea δ_0. Derivata în raport cu timpul s-a exprimat [17]:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = -c\frac{d\bar{u}}{dx} \tag{15}$$

Utilizînd adimensionarea vitezei:

$$z = \frac{c}{u_0} \tag{16}$$

şi aranjînd, ecuaţia de mişcare devine:

$$(1+\varphi)^3\varphi''' + \frac{\rho u_0^2}{\sigma\delta_0} z(z-1)\varphi' - \alpha\frac{\rho u_0^2}{\sigma\delta_0}(z-1)(\varphi z+1)\varphi' - \left(\frac{2n+1}{n}\right)^n \frac{Ku_0^n}{\sigma\delta_0^{n+2}}(\varphi z+1)^n(1+\varphi)^{2-2n} + \frac{\rho g_x}{\sigma\delta_0}(1+\varphi)^3 = 0 \quad (17)$$

Pentru curgerea fără valuri, $\varphi = 0$, şi ecuaţia (17) conduce la cunoscuta expresie a vitezei medii:

$$u_0 = \frac{n}{2n+1}\left(\frac{\rho g_x}{K}\right)^{\frac{1}{n}} \delta_0^{\frac{n+1}{n}} \quad (18)$$

În curgerea cu valuri, $\varphi \neq 0$ şi, pentru a exista o soluţie periodică oarecare a ecuaţiei diferenţiale (17), trebuie să fie îndeplinită egalitatea:

$$\left(\frac{2n+1}{n}\right)^n \frac{Ku_0^n}{\delta_0^{n+3}}(\varphi z+1)^n = \rho g_x(1+\varphi)^{2n+1} \quad (19)$$

Această condiţie deosebeşte sensibil lucrarea prezentă de abordările anterioare, unde aceeaşi necesitate este exprimată prin obligativitatea anulării simultane a coeficienţilor fiecărei puteri a lui φ şi termenului liber. Acolo, au trebuit să fie introduse, de la început, restricţii asupra ordinului de mărime a funcţiei φ, ceea ce a condus la imposibilitatea obţinerii, pe aceeaşi cale, a expresiei pentru amplitudinea oscilaţiilor, sau a condiţiei de existenţă a valurilor. În aceste ultime scopuri, s-a recurs la considerente energetice, prin determinarea energiei minime de disipare vîscoasă, procedură discutabilă [18].

Din relaţia (19), se obţine o expresie pentru viteza de propagare a valurilor, adimensională:

$$z = \frac{b(1+\varphi)^{\frac{2n+1}{n}} - 1}{\varphi} \quad (20)$$

unde s-a introdus notaţia:

$$b = \frac{n}{2n+1}\left(\frac{\rho g_x}{K}\right)^{\frac{1}{n}} \delta_0^{\frac{n+1}{n}} \frac{1}{u_0} \quad (21)$$

pentru $\varphi \to 0$, $b \to 1$, aşa cum se vede din relaţia (18), şi:

$$\lim_{\varphi\to 0} z = \frac{2n+1}{n} \quad (22)$$

rezultat obţinut şi de Bobok [12].

Cu condiţia (19), ecuaţia de mişcare devine:

$$(1+\varphi)^3\varphi''' + \frac{\rho u_0^2}{\sigma\delta_0} z(z-1)(1+\varphi)\varphi' - \alpha\frac{\rho u_0^2}{\sigma\delta_0}(z-1)(\varphi z+1)\varphi' = 0 \quad (23)$$

Soluţiile acestei ecuaţii diferenţiale neliniare, de ordinul trei, cu coeficienţi constanţi, vor oferi forma suprafeţei libere a filmului, în curgere laminară cu valuri. Dar ecuaţia este nerezolvabilă prin mijloace uzuale. Cu puţine excepţii [11], analizele care au utilizat metoda lui Kapiţa au abordat ecuaţii de acest tip, prin liniarizare. Procedura, a cărei raţiune fizică este tot discutabilă, a condus la soluţii de forma oscilaţiei armonice simple.

Numeroasele vizualizări efectuate la curgerea filmelor subţiri de lichid, cît şi discordanţele existente între teorie şi experiment, pentru o serie de mărimi de undă, pune la îndoială forma sinusoidală a valurilor, chiar în imediata apropiere a liniei de formare a acestora. Portalski [17], pornind de la teoria lui Kapiţa, a prezentat un nou mecanism de curgere, cu valuri rulante, periodice, care generează turbioane circulare în masa fluidului. El a demonstrat că funcţia suprafeţei libere nu este simetrică faţă de planul grosimii medii a filmului. Massot, Irani şi Lightfoot [18], pornind tot de la teoria lui Kapiţa, au prezentat un model care a permis determinarea formei liniilor de curent. S-a găsit că, în anumite condiţii, coexistă linii de curent în sensul curgerii şi linii de curent în sens opus. Aceste analize nu au putut face referiri la forma efectivă a suprafeţei libere a filmului. Este intuitiv însă faptul că o formă sinusoidală apare mai puţin probabilă.

Există foarte puţine înregistrări ale profilului valurilor la curgerea în film subţire, curgere neafectată de un curent de gaz adiacent. Înregistrările lui Stainthorp şi Allen [19] (redate de Spindler [20]), au sugerat cu putere a se căuta şi testa un nou tip de soluţii ale ecuaţiei generale de mişcare, fără a mai efectua liniarizări sau aproximări prealabile. A fost vorba de *cicloida scurtată (trohoida)*, adică traiectoria descrisă de un punct din interiorul unui cerc care se rostogoleşte fără alunecare pe o dreaptă, figura 2 [7].

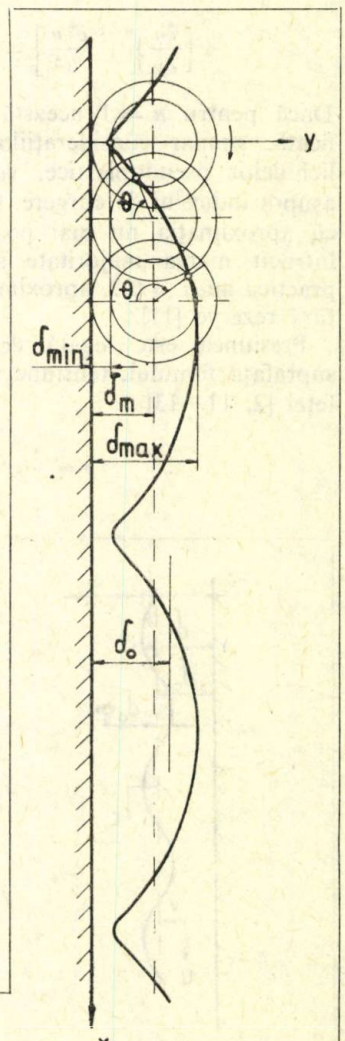


Fig. 2. Valurile cicloidale.

Ecuațiile parametrice ale cicloidei au fost luate sub forma generală:

$$\begin{cases} x = F\delta_0(\theta - \varepsilon \sin\theta) & (24) \\ y = F\delta_0(1 - \varepsilon\cos\theta) & (25) \end{cases}$$

unde θ reprezintă unghiul de rostogolire, ε excentricitatea punctului care descrie curba, excentricitate raportată la raza cercului de rostogolire, mărime subunitară, iar:

$$F = \frac{2}{2 + \varepsilon^2} \quad (26)$$

a rezultat din egalitatea între unitatea de volum de lichid aflată în zona netedă și unitatea de volum aflată în zona cu valuri cicloidale.

Eliminînd parametrul θ între (24) și (25) și derivînd succesiv, s-a obținut [7]:

$$\varphi''' = \frac{F^2(1 + 3\varepsilon^2) - 2F(1 + \varphi)}{\delta_0^2(1 + \varphi - 2F)^4}\varphi' \quad (27)$$

Înlocuind această relație în ecuația de mișcare (23), rezultă:

$$[F^2(1 + 3\varepsilon^2)(1 + \varphi)^3 - 2F(1 + \varphi)^4]\varphi' +$$
$$+ \frac{\rho\delta_0 u_0^2}{\sigma} z(z - 1)(1 + \varphi)(1 + \varphi - 2F)^4\varphi' - \quad (28)$$
$$- \alpha\frac{\rho\delta_0 u_0^2}{\sigma}(z - 1)(\varphi z + 1)(1 + \varphi - 2F)^4\varphi' = 0$$

$\varphi' \neq 0$ pentru că, dacă φ' ar fi nulă, ar rezulta $\varphi =$ = const., ceea ce contrazice presupunerile inițiale. Înlocuind pe z din expresia (20) și punînd în evidență numărul Weber:

$$\mathrm{We} = \frac{\rho\delta_0 u_0^2}{\sigma} \quad (29)$$

se obține polinomul:

$$F^2(1 + 3\varepsilon^2)(1 + \varphi)\varphi^2 - 2F(1 + \varphi)^2\varphi^2 +$$
$$+ \mathrm{We}(1 + \varphi - 2F)^4\left[b^2(1 + \varphi)^{\frac{3n+2}{n}} - b(1 + \varphi)^{\frac{2n+1}{n}} - \right.$$
$$\left. - b(1 + \varphi)^{\frac{n+1}{n}} + 1\right] - \quad (30)$$
$$- \alpha\,\mathrm{We}(1 + \varphi - 2F)^4\left[b^2\varphi(1 + \varphi)^{\frac{2n+2}{n}} - \right.$$
$$\left. - b\varphi(1 + \varphi)^{\frac{n+1}{n}}\right] = 0$$

În evaluarea termenilor de forma $(1 + \varphi)^m$, se aplică formula dezvoltării binomiale:

$$(1 + \varphi)^m = 1 + m\varphi + \frac{m(m - 1)}{2}\varphi^2 + \ldots \quad (31)$$

Funcția suprafeței libere este subunitară și s-a dovedit justificată neglijarea puterilor sale mai mari decît doi [7].

Ordonînd după puterile lui φ, rezultă polinomul:

$$\mathrm{We}(1 - 2F)^4(b - 1)^2 + \mathrm{We}\left[4(1 - 2F)^3(b - 1)^2 + \right.$$
$$\left. + (1 - 2F)^4 b(b - 1)\left(\frac{3n + 2}{n} - \alpha\right)\right]\varphi +$$
$$+ \left\{6\,\mathrm{We}(1 - 2F)^2(b - 1)^2 + \right.$$
$$+ 4\,\mathrm{We}(1 - 2F)^3 b(b - 1)\left(\frac{3n + 2}{n} - \alpha\right) + \quad (32)$$
$$+ \mathrm{We}(1 - 2F)^4\frac{n + 1}{n}b\left[\left(\frac{3n + 2}{n}\right) - 2\alpha\right)b +$$
$$\left. + \alpha - \frac{n + 1}{n} + F^2(1 + 3\varepsilon^2) - 2F\right\}\varphi^2 = 0$$

Pentru ca acest polinom să se anuleze, trebuie ca coeficienții lui φ^2, φ și termenul liber să fie nuli.

În curgerea fără valuri, $\varphi = 0$, iar ecuația (32) admite soluția $b = 1$, rădăcină dublă. Prin intermediul lui (21), se obține:

$$u_0 = \frac{n}{2n + 1}\left(\frac{\rho g x}{K}\right)^{\frac{1}{n}}\delta_0^{\frac{n+1}{n}} \quad (33)$$

adică expresia vitezei medii a filmului, rezultat foarte satisfăcător.

Pentru o curgere afectată de mici perturbații ($\varphi \ll 1$), se poate neglija puterea a doua a funcției suprafeței libere. Ca și în cazul newtonian, ecuația (32) admite, drept soluție unică, tot $b = 1$. Acest rezultat, foarte important, semnifică faptul că, etalînd un film subțire de lichid, filmul se poate afla, fie în curgere laminară netedă, fie în curgere laminară cu valuri mici cicloidale (descrise prin ecuațiile parametrice (24) și (25)), fie în ambele ipostaze.

Vizualizările efectuate asupra filmelor subțiri de lichid arată cu claritate că nu avem de-a face cu o curgere acompaniată de valuri mici, infinitezimale, ci, dimpotrivă, valurile care se formează sînt distincte, avînd o amplitudine și o lungime de undă măsurabile, de același ordin de mărime cu grosimea filmului. Această realitate permite a lua în considerație și puterea a doua a funcției φ. Făcînd $b = 1$, ecuația (32) se reduce la:

$$\beta\,\mathrm{We}(1 - 2F)^4 + F^2(1 + 3\varepsilon^2) - 2F = 0 \quad (34)$$

unde:

$$\beta = \frac{2n + 1}{n^2}\cdot\frac{2n^2 + 3n + 2}{3n + 2} \quad (35)$$

Aceasta reprezintă o relație de legătură între excentricitatea ε și proprietățile de curgere a fluidului grupate în numărul Weber. Înlocuind pe F din expresia (26) și neglijînd puterile mai mari sau egale cu patru ale lui ε, relația (34) devine:

$$\beta\,\mathrm{We}(1 - 2\varepsilon^2) + \varepsilon^2 - 1 = 0 \quad (36)$$

Rezultă:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\beta\,\mathrm{We} - 1}{2\beta\,\mathrm{We} - 1}} \quad (37)$$

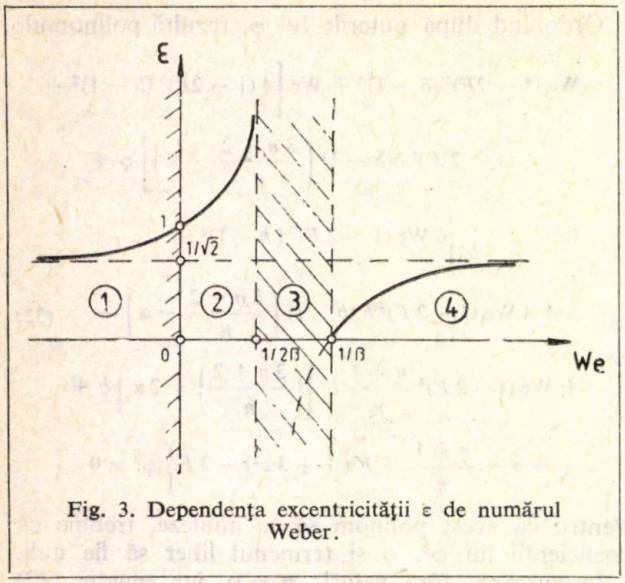


Fig. 3. Dependența excentricității ε de numărul Weber.

Expresia (37) confirmă faptul că numărul Weber constituie un grup adimensional dominant al curgerii filmelor subțiri de lichid, așa cum a fost dovedit pentru prima dată de Massot și colaboratori [18]. Influența acestui criteriu poate fi pusă comod în evidență reprezentînd alura curbei ε (We), potrivit relației (37), figura 3 [7].

Se disting patru domenii de valori ale numerelor Weber. Primul domeniu, al numerelor Weber negative, nu corespunde unei curgeri în film reale și nu va intra în discuție.

Curgerea în șuvițe

În domeniul al doilea (We = 0 . . . 1/2 β), excentricitatea ε primește valori supraunitare, ceea ce contrazice presupunerile inițiale. Domeniul corespunde unor grosimi foarte mici ale filmului, grosimi pentru care nu poate avea loc o curgere peliculară continuă, ci o curgere sub formă de șuvițe, așa cum este cunoscut în literatură. *Valoarea critică*, pentru care $\varepsilon \to \infty$, va fi dată de:

$$We_{cr,1} = \frac{1}{2\beta} = \frac{n^2}{4n+2}\,\frac{3n+2}{2n^2+3n+2} \qquad (38)$$

Se observă că această valoare critică, de trecere de la o configurație de curgere la alta, depinde numai de indicele de comportare. Pentru $n = 1$, se regăsește $We_{cr,1} = 5/42$, rezultat obținut în cazul newtonian [1].

Valorile numerice ale lui $We_{cr,1}$, pentru diverse valori ale lui n, sînt prezentate în figura 4. Se observă că, exceptînd domeniul valorilor foarte mici ale indicelui de curgere, avem de-a face cu o variație aproape liniară. Dintr-o analiză de regresie, se obține o relație mai simplă, suficient de exactă pentru fluidele pseudoplastice, cu $n \geqslant 0{,}3$.

$$We_{cr,1} = 0{,}133\,n - 0{,}012 \qquad (39)$$

Din expresia numărului Weber:

$$We = \frac{\rho\,\delta_0\,u_0^2}{\sigma} = \left(\frac{n}{2n+1}\right)^2 \frac{\rho}{\sigma}\left(\frac{\rho\,g_x}{K}\right)^{\frac{2}{n}} \delta_0^{\frac{3n+2}{n}} \qquad (40)$$

rezultă *grosimea minimă* de curgere în film continuu:

$$\delta_{cr,1} = \left[\frac{\gamma}{2}\,\frac{\sigma}{\rho}\left(\frac{K}{\rho\,g_x}\right)^{\frac{2}{n}}\right]^{\frac{n}{3n+2}} \qquad (41)$$

unde:

$$\gamma = \frac{(2n+1)(3n+2)}{2n^2+3n+2} \qquad (42)$$

Se vede că grosimea minimă este o mărime care, pentru un unghi de înclinare a planului dat, depinde numai de proprietățile fluidului. Pentru lichidele pseudoplastice, o asemenea comportare a mai fost dedusă analitic, dar cu totul pe altă cale [21, 22]. Acolo, s-a considerat că ruperea în șuvițe apare atunci cînd energia filmului, în configurație destrămată, prezintă un minim local. Valabilă numai pentru plane de curgere verticale, metoda energetică a inclus unghiul de contact drept o mărime importantă în mecanismul destrămării filmului. Implicarea analitică a unghiului de contact în ecuația de mișcare nu a intrat în preocupările lucrării de față, dar o asemenea implicare va putea oferi informații suplimentare.

Curgerea fără valuri

În domeniul al treilea (We = 1/2 β . . . 1/β), excentricitatea ε devine imaginară. Ne vom aștepta, deci, să avem de-a face cu o curgere fără valuri pe întreaga lungime a planului. Rezultă *condiția de existență a valurilor:*

$$We \geqslant We_{cr,2} = \frac{1}{\beta} = \frac{n^2}{2n+1}\cdot\frac{3n+2}{2n^2+3n+2} \qquad (43)$$

condiție care, de asemenea, depinde numai de indicele de curgere. Printr-o analiză de regresie, la fel ca în secțiunea anterioară, se obține relația mai simplă:

$$We_{cr,2} = 0{,}267\,n - 0{,}025 \qquad (44)$$

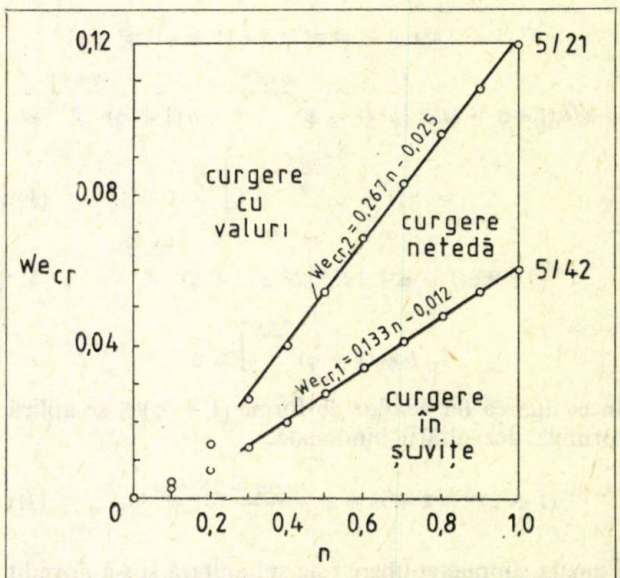


Fig. 4. Influența indicelui de curgere asupra valorilor critice ale numărului Weber.

Aşa cum se vede din figura 4, scăderea indicelui de curgere pare a juca un rol de destabilizator asupra mişcării filmelor subţiri de lichid. Totuşi, întrucît la fluidele pseudoplastice scăderea indicelui de curgere este asociată cu o creştere însemnată a consistenţei lichidului, creştere mergînd pînă la mai multe ordine de mărime, din relaţia (40), se poate constata că o curgere va fi cu atît mai stabilă cu cît lichidul utilizat éste mai predominant nenewtonian. Trecînd la limită, în relaţia (43):

$$\max We_{cr,2} = \lim_{n\to\infty} We_{cr,2} = \frac{3}{4} \qquad (45)$$

rezultă că o curgere în film la numere Weber superioare valorii 0,75 este instabilă, indiferent de fluidul utilizat.

Deşi nu se furnizează informaţii asupra locului unde are loc tranziţia între curgerea netedă şi cea cu valuri[1], rezultatele prezentate, implicînd numărul Weber al curgerii, sînt importante prin aceea că se pune în evidenţă, foarte exact, rolul stabilizator al tensiunii superficiale a lichidului, fapt de multă vreme intuit. În acest fel, există o măsură a modului în care se pot influenţa curgerile în film subţire, prin intermediul agenţilor activi de suprafaţă.

Curgerea cu valuri

La numere Weber mai mari decît $1/\beta$, curgerea filmelor subţiri de lichid va fi însoţită întotdeauna de valuri superficiale cicloidale, suficient de mari, a căror descriere este dată de ecuaţiile parametrice (24) şi (25). Aşa cum a fost arătat în cazul newtonian [7], pot fi exprimate mărimile ondulatorii ale curgerii.

Efectuînd media aritmetică între grosimea maximă şi cea minimă, rezultă expresia *grosimii medii:*

$$\delta_m = \frac{4\beta We - 2}{5\beta We - 3}\delta_0 \qquad (46)$$

Amplitudinea valurilor este:

$$a = \frac{4\beta We - 2}{5\beta We - 3}\sqrt{\frac{\beta We - 1}{2\beta We - 1}}\delta_0 \qquad (47)$$

iar *lungimea de undă:*

$$\lambda = 4\pi\frac{2\beta We - 1}{5\beta We - 3}\delta_0 \qquad (48)$$

Valoarea medie a funcţiei suprafeţei libere rezultă:

$$\varphi_m = -\frac{\beta We - 1}{5\beta We - 3} \qquad (49)$$

iar din (20), făcînd $b = 1$, se obţine expresia *vitezei de propagare a valurilor:*

$$z = \frac{5\beta We - 3}{\beta We - 1}\left[1 - \left(\frac{4\beta We - 2}{5\beta We - 3}\right)^{\frac{2n+1}{n}}\right] \qquad (50)$$

Pentru $n = 1$ şi grosimi curente ale filmului ($We \gg 1$), excentricitatea ε primeşte o valoare practic constantă, $\varepsilon \simeq 0{,}7$, iar relaţiile (46)—(50) vor reproduce rezultatele obţinute în cazul fluidelor newtoniene [7]: $\delta_m = 0{,}8\ \delta_0$; $a = 0{,}57\ \delta_0$; $\lambda = 5\ \delta_0$; $\varphi_m = -0{,}2$; $z = 2{,}44$, rezultate a căror concordanţă cu experimentul poate fi apreciată ca bună pentru toate mărimile.

Studiindu-se evoluţia vitezei medii şi a vitezei superficiale în raport cu lungimea de undă, se pot pune în evidenţă calitativ, şi aici, accelerări şi decelerări locale importante ale masei de fluid în curgere cu valuri, cu afectarea drastică a profilului de viteze iniţial [7]. Împreună cu creşterea ariei interfaciale prin ondulare, această comportare justifică valorile ridicate ale coeficienţilor unitari de transfer, semnalate în literatură.

Concluzii

Lucrarea de faţă reprezintă o extindere a analizei curgerii laminare cu valuri la cazul filmelor subţiri de lichide nenewtoniene, care ascultă de legea puterii. Printr-un tratament neliniar, se demonstrează existenţa unor valuri superficiale de formă cicloidală, avînd o amplitudine şi o lungime de undă comparabile cu grosimea filmului.

Analiza a permis abordarea a trei moduri distincte de curgere: *curgerea în şuviţe, curgerea netedă* şi *curgerea cu valuri.* Pentru această din urmă curgere, s-au prezentat expresiile grosimii medii, amplitudinii, lungimii de undă şi vitezei de propagare a valurilor. S-au oferit criteriile de trecere de la o configuraţie de curgere la alta. Numărul Weber a apărut drept un grup adimensional dominant, punîndu-se în evidenţă rolul stabilizator al tensiunii superficiale. S-a dovedit, de asemenea, că o curgere în film este cu atît mai stabilă cu cît lichidul utilizat este mai predominant pseudoplastic. Pentru $n = 1$, toate rezultatele se reduc la acelea deduse în cazul newtonian.

Notaţii

a — amplitudinea valurilor, m;
b — raport definit prin relaţia (21), adimensional;
c — viteza de propagare a valurilor, m/s;
F — funcţie definită prin relaţia (26), adimensională;
g_x — componenta după axa ox a acceleraţiei gravitaţionale, m/s²;
K — consistenţa, Nsn/m²;
n — indicele de curgere, adimensional;
p — presiunea, N/m²;
t — timpul, s;
u — componenta după axa ox a vitezei, m/s;
$\bar{u}$ — viteza medie definită prin relaţia (8), m/s;
$\bar{u}_0$ — viteza medie determinată de grosimea δ_0, m/s;
v — componenta după axa oy a vitezei, m/s;
we — numărul Weber;
x — coordonata longitudinală, m;
y — coordonata transversală, m;
z — viteza de propagare a valurilor, adimensională;

Litere greceşti

[1] O încercare de definire a *lungimii de intrare* prin teoria stabilităţii liniare este dată în [23], iar printr-o analiză dimensională semiempirică în [5].

α, β, γ — funcţii definite prin relaţiile (11), (33), (42), adimensionale;
δ — grosimea filmului, m;
δ_m — grosimea medie a filmului, m;
δ_0 — grosimea filmului în curgere fără valuri, m;
ε — excentricitatea, adimensională;
θ — unghiul de rostogolire fără alunecare, rad;
λ — lungimea de undă, m;
ρ — densitatea, kg/m³;
σ — tensiunea superficială, N/m;
φ — funcţia suprafeţei libere a filmului, adimensională;
φ_m — valoarea medie a funcţiei φ, adimensională.

Bibliografie

1. NUSSELT, W., Z. Ver. Deut. Ing., **60**, 1916, p. 541.
2. KAPIŢA, P. L., Zh. Eksp. Teor. Fiz., **18**, nr. 1, 1948, p. 3.
3. TUDOSE, R. Z. şi IBĂNESCU, I., Rev. Chim. (Bucureşti), **25**, nr. 6, 1974, p. 512.
4. TUDOSE, R. Z. şi NĂFORNIŢĂ, C., Rev. Roumaine Chim., **25**, nr. 1, 1980, p. 155.
5. ZĂINESCU, C. şi TUDOSE, R. Z., Bul. Inst. Politeh. Iaşi, Mec., **28**, nr. 1—4, 1982, p. 85.
6. ZĂINESCU, C., HANCU, D., RAŞCA, A, şi TUDOSE, R. Z., Rev. Chim. (Bucureşti), sub tipar.
7. TUDOSE, R. Z. şi ZĂINESCU, C., Vagues cycloidales dans l'écoulement des films minces de liquide, Conf. chim ing. chim., Bucureşti, 4—5 nov. 1983; Mem. Secţ. Şt., Acad. R.S. România, **6**, nr. 1, 1983
8. VITAN, F. şi TUDOSE, R. Z., Bul. Inst. Politeh. Iaşi, Mec., **28**, nr. 1—4, 1982, p. 75.
9. TUDOSE, R. Z. şi VITAN, F., Aspecte hidrodinamice ale filmelor subţiri de lichide nenewtoniene, Simpozion IITPIC, Iaşi, 14—15 oct. 1983.
10. TUDOSE, Z. R. şi VITAN, F., Curgerea lichidelor în filme subţiri, II, Zona de curgere cu valuri stabilizate, Conf. chim. ing. chim., Bucureşti, 4—5 nov., 1983.
11. SKELLAND, A. H. P. şi POPADIĆ, V. O., Chem. Eng. J. (Lausanne), **8**, nr. 3, 1974, p. 235.
12. BOBOK, E., Period, Politech., Mech. Eng. (Budapesta), **17**, nr. 3, 1973, p. 211.
13. SYLVESTER, N. D., TYLER, J. S. şi SKELLAND, A. H. P., Canad. J. Chem. Eng., **51**, nr. 4, 1973, p. 418.
14. BAGCHI, K. C., J. Phys. Soc. Jap., **20**, nr. 6, 1965, p. 1095
15. THERIEN, N., COUPAL, B. şi CORNEILLE, J. L., Canad. J. Chem. Eng., **48**, nr. 1, 1970, p. 17.
16. TUDOSE, R. Z., Procese şi utilaje în industria de prelucrare a compuşilor macromoleculari", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976, p. 156.
17. PORTALSKI, S., I.E.C. Fundam., **3**, nr. 1, 1964, p. 49.
18. MASSOT, C., IRANI, F. şi LIGHTFOOT, E. N., A.I.Ch.E.J., **12**, nr. 3, 1966, p. 445.
19. STAINTHORP, F. P. şi ALLEN, J. M., Trans. Inst. Chem. Eng., **43**, nr. 3, 1965, p. 85.
20. SPINDLER, B., Structure des vagues et mécanisme des transferts à l'interface des films liquides, Bibl. CEA-BIB-228, 1978.
21. ZĂINESCU, C. şi TUDOSE, R. Z., Bul. Inst. Politeh. Iaşi, Chim., **26**, nr. 1—2, 1980, p. 115.
22. TUDOSE, R. Z., ZĂINESCU, C. şi SVIECINSCHI, M., Mem. Secţ. Şt., Acad. R. S. România, **3**, nr. 1, 1980, p. 215.
23. ATHERTON, R. W. şi HOMSY, G. M., Chem. Eng. J. (Lausanne) **6**, nr. 3, 1973, p. 273.

recenzii

* * * Modern Trends in Analytical Chemistry. Part A — Electrochemical Detection in Flow Analysis. Part B — Pattern Recognition in Analytical Chemistry. **Orientări moderne în chimia analitică. Partea A — Detecţia electrochimică în sisteme cu curgere continuă. Partea B — Recunoaşterea formelor în chimia analitică.** Editor E. Pungor. Akadémiai Kiado, Budapest şi Elsevier Science Publ., Amsterdam. Volumul al 18-lea din Analytical Chemistry Symposia Series, 1984, 627 p.

Volumul cuprinde comunicările ştiinţifice prezentate la două simpozioane ştiinţifice ce au avut loc la Matrafüred, în Ungaria, între 17 şi 20 octombrie 1982, şi, respectiv între 20 şi 22 octombrie 1982, sub auspiciile Federaţiei Societăţilor Chimice Europene, ca a 55-a şi a 56-a manifestare a asociaţiei. Fiecare parte prezintă un indice de participanţi şi unul de subiecte, textul comunicărilor, împreună cu tabelele şi figurile respective, ca şi discuţiile la comunicări sau grupe de comunicări, prefaţă şi concluzii. Partea A include 9 contribuţii cu caracter general de trecere în revistă a realizărilor, de teorie, clasificare şi indicare a direcţiilor de dezvoltare: Kemula discută combinarea polarografiei cu cromatografia, iar Mottola şi Johansson, combinarea potenţiometriei şi/sau a amperometriei cu analiza enzimatică (prin injectare, respectiv, într-un minireactor derivaţie) a sistemelor în curgere; Palm, Thomas şi Toth prezintă performanţele metodelor de analiză în flux, pe bază amperometrică, pentru atmosferă, cu electrozi ion-selectivi în analiza apelor şi combinarea polarografiei cu fotometria, la analizoarele automate pentru produse farmaceutice. Aspecte fundamentale ale analizei potenţiometrice de curgere sînt abordate de Morf, sub aspectul proiectării optime a celulei, de Poppe, în privinţa surselor de perturbaţii şi a posibilităţii de regenerare şi de Trojanowicz, privind hidrodinamica stratului limită la electrozi cu curgere continuă.

Alte 16 comunicări au o amploare mai mică. De exemplu, ca utilizări ale analizei electrochimice continue la dozarea unei substanţe sau a unui grup restrîns de substanţe, se pot cita: dozarea glucozei în sînge, a aciditătii în soluţii hidrometalurgice, a zaharurilor, a acidului uric, carbonului organic solubil în ape, a I^-, CN^-, Mo(VI) şi W(VI), sau a semnalizatorilor de cancer în plasma sanguină. Metode specifice de analiză electrochimică continuă sînt discutate de Albery (potenţiometrie în celule cu disc şi admisie centrală a lichidului), Feher (titrarea potenţiometrică continuă), Kolbe (determinarea voltammetrică a vitezei de dizolvare), Pungor (măsurarea oscilometrică a conductivităţii electrice) şi Bousse (timpul de răspuns al electrozilor ion-selectivi din alumină). Algoritmii de calcul, automatizarea analizei potenţiometrice şi prelucrarea pe calculator a datelor sînt abordate de Bezegh, de Gratzl şi de Jagner.

Partea B începe cu o secţiune a problematicii generale, incluzînd contribuţia lui Malissa, privind rolul ciberneticii în chimia analitică şi cea a lui Smit, ce tratează metodele de estimare şi tratare pe calculator a parametrilor analitici. Următoarea secţiune prezintă metodele de recunoaştere a formelor spectrelor prin metode computerizate, în vederea elucidării structurii moleculare, şi include prezentarea generală a domeniului, de către Clerc, ierarhizarea structurilor moleculare — Gribov şi căutarea automată a formei spectrului în banca de date — Kwiatowski. Secţiunea 3 tratează utilizarea teoriei recunoaşterii formelor în diverse alte domenii analitice: spectrometrie de masă, cromatografie, analiză calitativă şi controlul automat al calităţii alimentelor.

O ultimă secţiune include o contribuţie importantă a lui Wold, privind aplicarea în chimia analitică a metodelor de clasificare computerizată şi de analiză multivariantă, urmată de o discuţie colectivă finală, pe tema caracterizării şi comparării diferitelor procedee de recunoaştere a formelor.

Multitudinea de aspecte prezentate în volum reuşeşte nu numai să dea o imagine despre eficienţa şi varietatea de metode din aceste două căi moderne ale chimiei analitice, analiza electrochimică continuă şi recunoaşterea formelor, ci şi să ofere soluţii concrete, pentru o largă gamă de probleme ale practicii, care nu puteau fi rezolvate cu succes prin procedeele chimico-analitice clasice.

OVIDIU MUNTEAN

Transferul de masă în cazul unei interfețe ondulate.

I. Modelarea transferului de la interfață

C.Z.: 66.012.2:541.124

Lucrarea tratează problema modelării transferului de masă la o interfață ondulată. După analiza critică a principalelor lucrări referitoare la transferul de masă în filme lichide, este selecționat modelul Rice (1971), pentru reprezentarea transferului la o interfață ondulată. Modelul permite analiza, pe baza unei reprezentări fizice, a influenței principalilor parametri, care caracterizează interfața ondulată, asupra transferului de masă în faza lichidă.

The paper deals with the modelling of mass transfer at a wavy interface. After a critical analysis of the main papers regarding the mass transfer in liquid films, the Rice (1971) model is selected to represent the transfer at a wavy interface. The model allows the analysis on the basis of a physical representation of the influence of the main parameters which influence the wavy interface upon the mass transfer in the liquid phase.

В работе обсуждается проблема моделирования массопередачи у волнистой поверхности раздела. На основе критической оценки главных работ, касающихся массопередачи в жидких пленках была выбрана модель Райса (1971) для описания передачи у волнистой поверхности раздела. Модель позволяет анализ, на основе физического представления, влияния главных параметров, характеризующих волнистую поверхность раздела на массопередачу в жидкой фазе.

În domeniul general al proceselor de difuziune, incluzînd aici absorbția, distilarea, umezirea gazelor, curgerea lichidului sub forma unui film cu interfața ondulată este des întîlnită intensitatea procesului de transfer de masă prin interfața liberă avînd o influență determinantă asupra performanțelor globale ale aparatului.

Începînd cu studiul lui Emmert și Pigford (1954) [4], despre absorbția gazelor în filme lichide, cu interfață netedă sau ondulată, interesul arătat transferului de masă la filme lichide a fost constant, fiind concretizat printr-un număr important de lucrări experimentale și teoretice [1—46].

Un studiu detaliat al acestora, a fost efectuat anterior [47]. În continuare se prezintă în ordine cronologică lucrările cu contribuții mai importante în acest domeniu, tabelul 1. Pentru a avea o privire de ansamblu, s-au inclus în tabel și cîteva lucrări care se referă la transferul de masă la interfața solid-lichid și la filme de lichid peste care curge o fază lichidă imiscibilă. Cîteva dintre condițiile în care au fost obținute rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 2. Lucrările referitoare la interfața gaz-lichid tratează, în majoritatea lor, cazul în care interfața este acoperită de ondulații apărute natural, existînd însă și studii experimentale în care ondulațiile sînt impuse în mod artificial la interfață. În fiecare categorie lucrările pot fi clasificate după regimul de curgere al fazei lichide (laminar, pseudolaminar sau turbulent), cele mai multe dintre ele referindu-se la cazul curgerii pseudolaminare și turbulente, ceea ce se explică prin frecvența mult mai mare cu care apar aceste regimuri de curgere în practică.

Marea majoritate a lucrărilor tratează problema transferului de masă controlat de rezistența în fază lichidă și pun în evidență creșterea cantității de substanță transferată atunci cînd la interfață apar ondulații de o anumită structură, raportul acesteia la cantitatea de substanță transferată în cazul curgerii cu interfață plană putînd să ia valori cuprinse între 1,2 și 3. Pentru a da numai un exemplu, în figura 1 se prezintă cîteva rezultate experimentale (Emmert și Pigford, 1954), sub forma dependenței inversului coeficientului parțial de transfer de masă, în fază lichidă, de numărul Reynolds. Este evidentă mărirea de două pînă la trei ori a vitezei transferului de masă în prezența ondulațiilor la interfață.

Există dovezi experimentale și în legătură cu influența ondulării interfeței asupra transferului de masă în faza gazoasă. Astfel, în studiile de umezire a aerului curgînd în lungul unui film vertical de apă (Kafesjian ș. a. 1961) [48], sistem care evident nu prezintă rezistență la transfer de masă în faza lichidă, mărind debitul de lichid de la valoarea corespunzătoare

Dr. ing. OVIDIU MUNTEAN, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

Tabelul 1

TRANSFERUL DE MASĂ ÎN FILME LICHIDE

I. Interfața fluid—lichid	
1. *Gaz—lichid*	
a. Ondulații apărute în mod natural	
[1] Vyazovov	1940
[2] Miller	1949
[3] Higgins-Longnet	1953, -60
[4] Emmert, Pigford	1954
[5] Brötz	1954
[6] Kammei, Oishi	1955
[7] Stirba, Hurt	1955
[8] Boling	1960
[9] Kanvisher	1963
[10] Berbente	1965, -67, -68
[11] Malewski	1965
[12] Goodridge, Gartside	1965
[13] King	1966
[14] Jepsen și colab.	1966
[15] Stainthorp, Wild	1967
[16] Fortescue, Pearson	1967
[17] Banerjee și colab.	1967, -68
[18] Howard, Lightfoot	1968
[19] Galiullin, Semenov	1968
[20] Boyadzniev și colab.	1968
[21] Dytnerschi, Bukhovskikh	1968
[22] Boyadzniev	1968
[23] Oliver, Atherinos	1968
[24] Kholpanov și colab.	1969
[25] Springer, Pigford	1970
[26] Braun, Hiby	1970
[27] Coeuret și colab.	1970
[28] Floarea, Vasilescu	1971
[29] Rice	1971
[30] Ciborowski, Rychlieki	1971
[31] Johannisbauer	1971
[32] Lamourelle, Sandall	1972
[33] Hiby	1973
[34] Tamir	1973
[35] Kasturi, Stepanek	1974
[36] Menez, Sandall	1974
[37] Henstok, Hanratty	1979
b. Ondulații produse artificial	
[38] Boyd, Marcello	1966
[39] Muenz, Marcello	1966
[40] Goren, Mani	1968
2. *Lichid—lichid*	
[41] Berbente	1964
[42] Tudose și colab.	1967
II. Interfața solid—lichid	
[43] Kramers, Kreyger	1956
[44] Wragg și colab.	1968
[45] Iribarne și colab.	1967
[46] Einarson, Wragg	1971

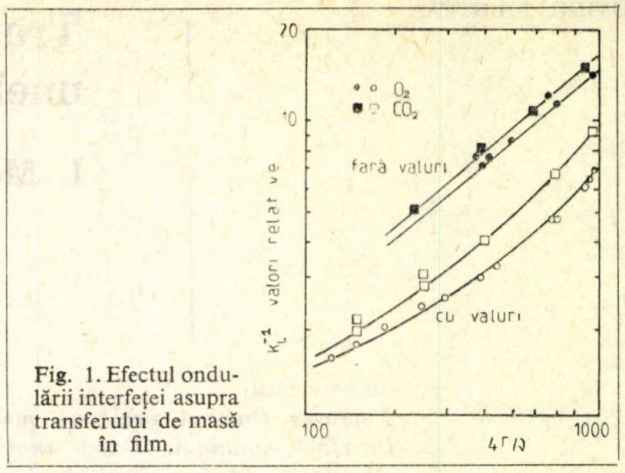


Fig. 1. Efectul ondulării interfeței asupra transferului de masă în film.

curgerii cu suprafață plană (Re = 10) la o valoare corespunzătoare unei interfețe cu o structură ondulată bine definită (Re = 200), rezultă o creștere a coeficientului parțial de transfer de masă în faza gazoasă cu 50—75%. Această creștere nu poate fi explicată doar prin creșterea ariei suprafeței de transfer datorită ondulării ei, deoarece, așa cum rezultă din lucrările experimentale foarte riguroase ale lui Portalski (1964), [49], această creștere este mică, de ordinul 10—12%. Pentru motivarea creșterii cantității transferate Stewart (1967) [50], emite ideea apariției unei circulații secundare în faza gazoasă în „văile" ondulațiilor, idee care pare să fie confirmată de unele măsurători ale lui Chang (1971) [51].

O teorie riguroasă pentru transferul de masă prin interfața liberă în filmul lichid, trebuie să se bazeze pe ecuația de difuziune convectivă, în care să fie folosit cîmpul de viteze din faza lichidă, în special, cel din imediata apropiere a interfeței, deoarece pentru majoritatea substanțelor care se dizolvă, adîncimea de penetrare este mică. Ca o caracteristică generală se poate aprecia că, datorită complexității fenomenelor de curgere cu interfață liberă, au putut fi atacate din punctul de vedere al transferului de masă, doar acele situații simplificate pentru care există distribuții de viteză nu prea complicate, așa încît, ecuația diferențială rezultată să poată fi rezolvată, pentru condițiile inițiale și la limită, prin metode uzuale, iar rezultatul obținut să nu fie prea complicat pentru aplicarea lui în proiectare.

Fără a intra în detalii, se poate preciza faptul că pentru obținerea de relații necesare în proiectare se

Tabelul 2

STUDII EXPERIMENTALE

Autor	Condiții experimentale		Solut	Re
Kamei, Oishi	țeavă, ø 4,76 cm,	L = 250 cm	CO_2	300—30 000
Oliver, Atherinos	placă, încl. 7,5°	96,5	CO_2	100—1 200
Lamourelle, Sandall	cilindru, ø 1,59 cm	91,5—183	O_2; H_2; He	1 300—8 000
Emmert, Pigford	țeavă ø 254 cm	114	O_2; CO_2	250—1 000
Stirba, Hurt	țevi ø 2,16 și 2,54 cm	91,5—194	CO_2	280—3 750
Menez, Sandall	cilindru ø 1,59 cm	183	CO_2	2 100—10 000
Coeuret și colab,	țeavă ø 0,4 cm	neprecizată	CO_2	700—9 000
Miller	neprecizat	73,2—116	O_2	100—3 000
Vyazovov	placă, încl. 17,5°	37,5—73,2	CO_2	100—900

pot aplica şi metode globale de rezolvare, ca de exemplu, analiza dimensională şi metoda indicilor. Johanisbauer (1971) [31] analizînd rezultatele experimentale publicate pînă în 1970, a dedus, prin corelarea a aproape 700 determinări experimentale, următoarele relaţii:

pentru, $Re < 300$: $Sh = 0{,}408\ Re^{0,4}\ Sc^{0,5}\ Ga^{-0,05}$

$300 < Re < 1600$: $Sh = 1{,}28\ Re^{0,2}\ Sc^{0,5}\ Ga^{-0,05}$

$1600 < Re$: $Sh = 0{,}069\ Re^{0,6}\ Sc^{0,5}\ Ga^{-0,05}$

Cu toate aceste eforturi mari de cercetare, problema transferului de masă în filme lichide şi în special, influenţa exercitată de ondularea interfeţei asupra transferului de masă în faza lichidă este încă nerezolvată în mod corespunzător. Ca şi în cazul oricărui proces complex ar fi necesară studierea fenomenului în sisteme experimentale mai simple, în care anumiţi parametrii ce caracterizează fenomenul să poată fi variaţi independent. Deşi există cîteva lucrări în această direcţie, în care oscilaţii de o anumită frecvenţă (Boyd, Marcello (1966), [38], Muenz, Marcello (1968)) [39] sau de frecvenţă şi amplitudine dată (Goren, Mani (1968)) [40] au fost impuse la interfaţa unor straturi de lichid, metoda se găseşte încă în perioada de acumulare de date.

Avînd în vedere cele menţionate, în această lucrare se studiază transferul de masă la straturi/filme de lichid a căror interfaţă este acoperită în mod artificial cu ondulaţii de frecvenţă şi amplitudine care pot fi variate în mod independent. Se obţin astfel informaţii asupra influenţei exercitate de doi dintre cei mai importanţi parametri care caracterizează mişcarea ondulată, asupra coeficientului de transfer de masă în faza lichidă. Compararea rezultatelor experimentale cu prezicerile teoretice ale unui model propus pentru comportarea interfeţei ondulate va contribui la o reprezentare mai apropiată de realitate a fenomenului de transfer de masă la filme lichide. Merită subliniat faptul că, asemenea experienţe îşi găsesc aplicabilitatea şi în probleme de interes mai general, cum ar fi problema regenerării (oxigenării) naturale a unor rezervoare de apă. În acest caz se caută răspuns la influenţa văluririi interfeţei datorită acţiunii vîntului asupra transportului oxigenului prin interfaţă.

1. Consideraţii teoretice

1.1. *Modelul interfeţei ondulate*

Interfaţa gaz—lichid în cazul curgerii paralele este acoperită, în situaţiile interesante din punct de vedere practic, cu ondulaţii a căror lungimi de undă, amplitudini şi frecvenţe se întind pe un spectru destul de larg de valori, aşa încît aceste mărimi nu pot să fie definite în realitate decît statistic, lucru care complică mult studiul fenomenelor de transfer la o asemenea interfaţă. Se pot ataca însă, astfel de probleme şi deterministic, simplificînd realitatea şi ataşînd semnificaţia fizică doar ondulaţiilor dominante, care se stabilizează la interfaţă, urmînd ca informaţiile obţinute în acest mod să fie înglobate în construcţia unor modele mai complicate, deterministice sau stochastice. Urmînd această cale Rice (1971) [29] propune pentru interfaţa ondulată un model simplu care să ajute la înţelegerea fenomenelor de transfer la interfaţa gaz—lichid.

Se consideră interfaţa acoperită cu ondulaţii staţionare de lungime de undă λ, amplitudine a şi frecvenţă f, în modul reprezentat în figura 3-a. Structura acestei interfeţe poate să fie la rîndul ei modelată de o succesiune de celule avînd lăţimea egală cu lungimea de undă a ondulaţiilor şi în care lichidul execută doar mişcări oscilatorii de amplitudine a şi frecvenţă f, în jurul poziţiei medii a interfeţei (figura 3-b).

În această lucrare, amestecarea dintre celule se neglijează şi avînd în vedere mişcarea oscilatorie a interfeţei se consideră că distribuţia de viteze în lichid este caracterizată doar de viteza normală.

1.2. *Distribuţia de viteze în faza lichidă*

Conform modelului propus pentru interfaţa ondulată, mişcarea fluidului în celulă poate fi descrisă ca o mişcare laminară unidirecţională (Seriven, 1969) [57]. Considerînd proprietăţile fizice ale lichidului constante, ecuaţiile Navier-Stokes se reduc la:

$$v_t = v_{xx} \tag{1}$$

unde indicii reprezintă variabila în raport cu care se face derivarea.

Ecuaţia se pune în formă adimensională introducînd lungimea caracteristică $\lambda/2$ şi timpul $1/f$ aşa încît noile variabile adimensionale devin:

$$X = \frac{x}{\lambda/2}, \quad \theta = t.f, \quad V = \frac{v}{f\lambda/2} \tag{2}$$

Definind un număr Reynolds, $Re = (\lambda/2)^2\ f/\nu$, ecuaţia (1) ia forma finală:

$$V_\theta = \frac{1}{Re} V_{XX} \tag{3}$$

Ecuaţia a fost rezolvată pentru următoarele condiţii la limită:

$$CL1 \quad v = a.f \exp(ift) \text{ pt. } x = \pm \lambda/2 \text{ şi pt. orice } t \tag{4}$$

$$CL2 \quad v_x = 0 \text{ pt. } x = 0 \text{ şi pt. orice } t \tag{5}$$

Prima condiţie la limită, (CL1) ia în considerare faptul că marginile celulei execută mişcări periodice în aceeaşi direcţie şi cu aceeaşi frecvenţă, iar cea de-a doua

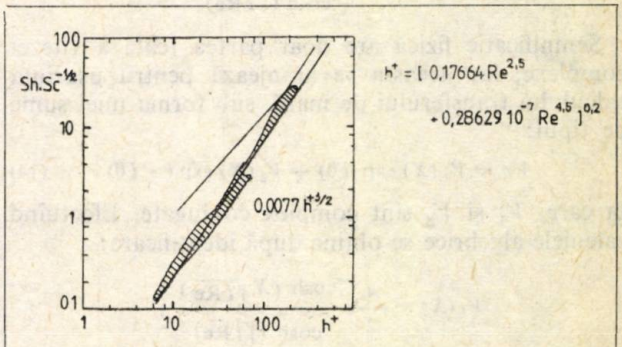


Fig. 2. Dependenţa Sh—h* pentru datele experimentale din lucrările din tabelul 2.

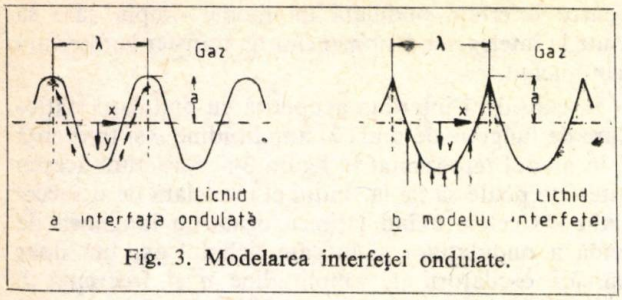


Fig. 3. Modelarea interfeței ondulate.

condiție la limită (CL2), rezultă din presupunerea că în centrul celulei viteza are o valoare independentă de x (sau finită).

În formă adimensională, condițiile la limită devin:

$$\text{CL1} \quad V = A\exp(i\theta) \quad X = \pm 1, \quad \text{orice } \theta \tag{6}$$

$$\text{CL2} \quad V_X = 0 \quad X = 0, \quad \text{orice } \theta \tag{7}$$

unde, prin A s-a notat amplitudinea adimensională a oscilației.

Ecuația cu derivate parțiale (3) este de formă binecunoscută, așa încît s-a încercat o soluție de tip produs de două funcții, fiecare depinzînd doar de o singură variabilă. Prima condiție la limită sugerează o soluție de forma:

$$V(X,\theta) = \varphi(X)\exp(i\theta) \tag{8}$$

care transformă ecuația cu derivate parțiale pentru V într-o ecuație diferențială ordinară pentru $\varphi(X)$. Calculînd derivatele și înlocuind în ecuația (3) se obține:

$$\varphi_{XX} + i\,\mathrm{Re}\,\varphi = 0 \tag{9}$$

Soluția generală a ecuației (9) ținînd seama că ecuația caracteristică are rădăcini egale și de semn contrar, are forma:

$$\varphi = B_1\exp(X\sqrt{i\,\mathrm{Re}}) + B_2\exp(-X\sqrt{i\,\mathrm{Re}}) \tag{10}$$

Folosind condiția la limită (7), se obține $B_2 = B_1$ și deci:

$$\varphi = 2B_1\cosh(X\sqrt{i\,\mathrm{Re}}) \tag{11}$$

care înlocuită în condiția la limită (6) furnizează valoarea constantei B_1:

$$B_1 = A/\cosh(\sqrt{i\,\mathrm{Re}}) \tag{12}$$

Se obține astfel distribuția de viteză în fază lichidă:

$$V(X,\theta) = \frac{A\cosh(X\sqrt{i\,\mathrm{Re}})}{\cosh(\sqrt{i\,\mathrm{Re}})} \tag{13}$$

Semnificație fizică are doar partea reală a vitezei complexe, iar aceasta se aranjează pentru ușurința calculului transferului de masă, sub forma unei sume de tipul:

$$V_R = V_1(X)\exp(i\theta) + V_2(X)\exp(-i\theta) \tag{14}$$

în care, V_1 și V_2 sînt complex conjugate. Efectuînd calculele algebrice se obține după identificare:

$$V_1(X) = \frac{A}{2}\cdot\frac{\cosh(X\sqrt{i\,\mathrm{Re}})}{\cosh(\sqrt{i\,\mathrm{Re}})}\,;$$

$$V_2(X) = \frac{A}{2}\cdot\frac{\cosh(X\sqrt{-i\,\mathrm{Re}})}{\cosh(\sqrt{-i\,\mathrm{Re}})} \tag{15}$$

1.3. *Transferul de masă la interfața ondulată*

1.3.1. Distribuția concentrației în faza lichidă

Folosirea modelului propus pentru interfață permite rezolvarea ecuației de difuziune convectivă, pentru distribuția de concentrație în jurul interfeței, cu un efort de calcul mai redus decît în cazul altor lucrări (Berbente, (1968) [1a] Howard, Lightfoot (1968)) [18]. Pentru rezolvarea ecuației se presupune că adîncimea de penetrație este mică și că stratul limită pentru concentrație rămîne nedeformat în prezența ondulațiilor, iar grosimea lui, δ, rămîne constantă și egală cu cea pentru cazul unui lichid stagnant. Aceste ipoteze sînt ilustrate în figura 4.

Deoarece modelul neglijează viteza paralelă cu interfața, iar pe direcția normală se realizează o mișcare rectilinie, ecuația de difuziune convectivă în faza lichidă, pentru cazul proprietăților fizice constante are forma:

$$c_t + vc_y = D(c_{xx} + c_{yy}) \tag{16}$$

indicii definind variabila în raport cu care se face derivarea.

Rice (1971) [29] propune într-un mod asemănător cu metodologia Levich (1962) [52] de rezolvare, o soluție pentru ecuația (16), formată din suma dintre soluția pentru cazul staționar al lichidului stagnant $\overline{c(y)}$ și soluția care ia în considerare influența ondulațiilor, $c'(x,t)$, considerată pur periodică, $(\overline{c'(x,t)} = 0)$, așa încît se poate scrie:

$$c(x,y,t) = \overline{c(y)} + c'(x,t) \tag{17}$$

S-a presupus că partea nestaționară depinde numai de coordonata orizontală, ceea ce permite o soluționare mai ușoară a ecuației, însă trebuie menționat faptul că există și suport experimental pus în evidență de Harris și Goren (1967) [58] și Rice, Eagleton (1970) [59] pentru cazul unei mișcări rectilinii.

Soluția staționară se obține ușor din ecuația (16) pentru cazul lichidului stagnant și cu condițiile la limită:

$$\begin{aligned} \bar{c} &= c_i \quad \text{pentru} \quad y = 0 \\ \bar{c} &= c_0 \quad \text{pentru} \quad y = \delta \end{aligned} \tag{18}$$

unde, cu c_i s-a notat concentrația de echilibru de la interfață, iar cu c_0 concentrația solutului în afara stratului limită. Rezultă:

$$c(y) = c_i - (c_i - c_0)\,y/\delta \tag{19}$$

Înlocuind forma generală a soluției (17), în care s-a folosit expresia (19), în ecuația generală (16) se obține ecuația pentru concentrația fluctuantă:

$$c'_t + v_R\frac{c_0 - c_i}{\delta} = Dc'_{xx} \tag{20}$$

Ecuația se pune sub formă adimensională prin introducerea mărimilor:

$$C' = c'/(c_i - c_0), \quad \Delta = 2\delta/\lambda \tag{21}$$

rezultînd forma finală:

$$C' = V_R \frac{1}{\Delta} = \frac{1}{\mathrm{Pe}} C'_{xx} \tag{22}$$

unde, $\mathrm{Pe} = \mathrm{Re} \cdot \mathrm{Sc} = \left(\frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{f}{\nu}\right) \frac{\nu}{D}$

Forma ecuației sugerează o soluție de tipul:

$$C'(X, 0) = C'_1(X) \exp(i\theta) + C'_2(X) \exp(-i\theta) \tag{23}$$

cu C'_1 și C'_2 complex conjugate astfel încît concentrația fluctuantă să fie reală.

Înlocuind expresia pentru C' și V_R în ecuația cu derivate parțiale se obține, de exemplu, pentru C'_1, următoarea ecuație diferențială ordinară:

$$\frac{d^2 C'_1}{dX^2} + i\,\mathrm{Pe}\, C'_1 = \frac{1}{2} \frac{A}{\Delta} \frac{\cosh(X\sqrt{i\,\mathrm{Re}})}{\cosh(\sqrt{i\,\mathrm{Re}})} \tag{24}$$

Nu este necesar să fie scrisă și ecuația pentru C'_2 deoarece aceasta este complex conjugată lui C_1.

În această lucrare, ecuația (24) a fost rezolvată pentru cazul cînd celulele se comportă independent, fără să existe amestecare între ele și prin urmare, condițiile la limită sînt:

$$\frac{dC'_1}{dX} = 0 \text{ pentru } X = \pm 1 \tag{25}$$

$$\frac{dC'_1}{dX} = 0 \text{ pentru } X = 0 \tag{26}$$

Condiția la limită, (26) rezultă din considerente de simetrie a soluției.

Amestecarea între celule poate fi luată în considerare prin introducerea cantității de substanță transferată între celule, de exemplu, prin condiția de egalitate a fluxului molar la marginea celulei de o parte și de alta a acesteia.

Soluția ecuației se obține analitic relativ ușor, însă calculele sînt destul de laborioase, așa încît în cele ce urmează se va prezenta doar expresia finală obținută:

$$C'_1 = \frac{\mathrm{Sc}}{1 - \mathrm{Sc}} \frac{A}{\Delta} \frac{i}{\cosh(\sqrt{i\,\mathrm{Re}})} \cosh(X\sqrt{i\,\mathrm{Re}}) -$$

$$- \frac{1}{\mathrm{Sc}} \frac{\sinh(\sqrt{i\,\mathrm{Re}})}{\cosh(\sqrt{i\,\mathrm{Re}})} \cosh(X\sqrt{i\,\mathrm{Re}}) \tag{27}$$

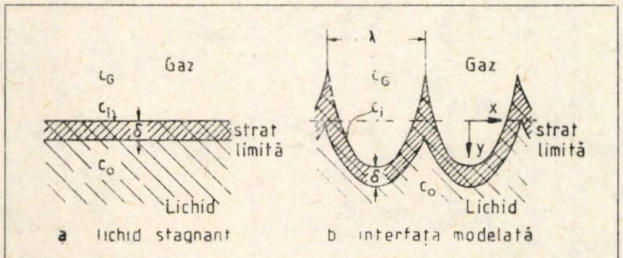


Fig. 4. Modelarea transportului solutului prin interfață.

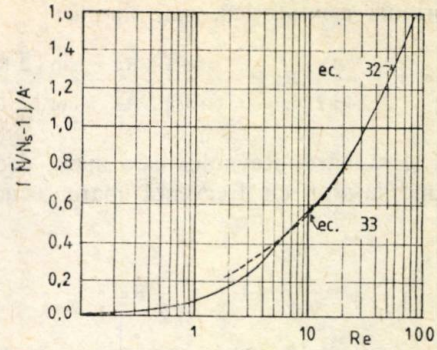


Fig. 5. Fluxul de masă la interfața ondulată.

În mod asemănător se obține și expresia complex conjugatei:

$$C'_2 = -\frac{\mathrm{Sc}}{1 - \mathrm{Sc}} \frac{A}{\Delta} \frac{i}{\cosh(\sqrt{-i\,\mathrm{Re}})} \cosh(X\sqrt{-i\,\mathrm{Re}}) -$$

$$- \frac{1}{\mathrm{Sc}} \frac{\sinh(\sqrt{-i\,\mathrm{Re}})}{\sinh(\sqrt{-i\,\mathrm{Re}})} \cosh(X\sqrt{-i\,\mathrm{Re}}) \tag{28}$$

1.3.2. Fluxul de masă prin interfață

Ceea ce interesează din punct de vedere practic este de fapt valoarea fluxului de substanță transportată prin interfață în direcția y, mediat pe o perioadă a oscilației și pe lungimea de undă a acesteia.

Fluxul momentan de substanță, n, pentru modelul propus este egal cu suma dintre fluxul datorat difuziunii moleculare și fluxul datorat convecției forțate, așa încît se poate scrie:

$$n(x, y, t) = -D \left.\frac{\partial c}{\partial y}\right|_{y=0} + vc \tag{29}$$

Introducînd expresia concentrației ((17), (23)), a vitezei (14) și efectuînd integrala pentru medierea în timp (t cuprins între 0 și $2\pi/f$), rezultă:

$$N(X) = -\mathrm{Pe}/\Delta + C'_1 V_2 + C'_2 V_1 \tag{30}$$

în care: N reprezintă fluxul adimensional, $N = (n/(c_i - c_0))2f/\lambda$, iar $-\mathrm{Pe}/\Delta$ este fluxul corespunzător cazului staționar, notat în continuare cu N_S.

Mediind acum pentru o lățime de celulă și reținînd doar partea cu semnificație fizică se obține pentru fluxul mediu, următoarea relație:

$$\overline{N} = N_S + \mathrm{Real}\left\{\int_0^1 \left(C'_1 V_2 + C'_2 V_1\right) dX\right\} \tag{31}$$

Calculul integralei este destul de voluminos însă nu ridică probleme deosebite, funcțiile de sub integrală fiind exponențiale simple.

Rezultatul complet este prezentat de Rice (1971), [29] (ec. 30 din lucrare), sub forma raportului între fluxul mediu total, $\overline{N}$, la interfața ondulată și fluxul corespunzător cazului staționar, funcție de numărul Re și numărul Sc. În domeniul numerelor Schmidt mari, peste 100, așa cum este cazul absorbției în apă a majorității gazelor, numărul Schmidt are o influență

neglijabilă asupra raportului celor două fluxuri rezultînd formula asimptotică, mai simplă:

$$\frac{\overline{N}}{N_S} = 1 + \frac{A^2}{4\sqrt{2}} \mathrm{Re}^{1/2} \frac{\sinh \sqrt{2\,\mathrm{Re}} - \sin \sqrt{2\,\mathrm{Re}}}{\cosh \sqrt{2\,\mathrm{Re}} - \cos \sqrt{2\,\mathrm{Re}}} \qquad (32)$$

Dacă şi numărul Reynolds este mare, deci pentru cazul ondulaţiilor cu frecvenţă mare, ecuaţia (32) devine:

$$\frac{\overline{N}}{N_S} = 1 + \frac{A^2}{4\sqrt{2}} \mathrm{Re}^{1/2} \qquad (33)$$

În figura 5, relaţiile (32) şi (33) sînt prezentate grafic în diagramă semilogaritmică.

În partea a doua a lucrării [60] modelul propus va fi comparat cu rezultate experimentale.

Notaţii

a — amplitudinea ondulaţiilor;
c — concentraţia;
D — coeficientul de difuziune;
f — frecvenţa ondulaţiilor;
g — acceleraţia gravitaţională;
$\mathrm{Ga} = (L/h_{\mathrm{red}})^3$
h — înălţimea medie a filmului;
$h_{\mathrm{red}} = (\nu^2/g)^{1/3}$
L — lungimea filmului;
n — fluxul momentan de masă;
$\mathrm{Pe} = \mathrm{Re} \cdot \mathrm{Sc}$
$\mathrm{Re} = 4\,u_m h/\nu$
N_S — fluxul de masă pentru suprafaţa plană;
N — fluxul mediu de masă în prezenţa ondulaţiilor;
$\mathrm{Pe} = \mathrm{Re} \cdot \mathrm{Sc}$
$\mathrm{Re} = 4\,u_m h/\nu$
$\mathrm{Sc} = \nu/D$
t — timpul;
u — viteza în direcţia x;
u_m — viteza medie în film;
v — viteza în direcţia y;
x, y — coordonatele mişcării;
δ — grosimea stratului stagnant lichid;
λ — lungimea de undă;
η — viscozitatea dinamică;
ν — viscozitatea cinematică;
ρ — densitatea lichidului.

Bibliografie

1. VYAZOVOV, A. P., în PERRY, J. H., Chemical Engineers Handbook McGraw Hill Co., New York, 1963.
2. MILLER, E. G., în SHERWOOD, T. K., PIGFORD, R. L., Absorbtion and Extraction, 2-ed, McGraw Hill Co., New York, 1952, p. 267.
3. a. HIGGINS-LANGUET, S. M., Phil. Trans., A245, p. 535, 1953.
3. b. HIGGINS-LANGUET, S. M., J. Fluid Mech., 8, p. 293, 1960.
4. EMMERT, E. R., PIGFORD, L. R., Chem. Eng. Prog., 50, p. 87, 1954.
5. BRÖTZ, W., Chem. Ing. Techn., 26, p. 470, 1954.
6. KAMEI, S., OISHI, J., Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 17, p. 225, 1955.
7. STIRBA, C., HURT, M. D., AIChE J., 1, p. 178, 1955.
8. BOLING, B., Tellus., 12, p. 274, 1960.
9. KANWISHER, J., Deep Sea Research., 10, p. 195, 1963.
10. a. BERBENTE, C., Chem. Eng. Sci., 20, p. 795, 1965.
10. b. BERBENTE, C., AIChE J., 13, p. 1205, 1967.
10. c. BERBENTE, C., Int. J. Heat Mass transfer, 11, p. 743, 1968.
11. MALEWSKI, W., Chem. Ing. Technik, 37, p. 815, 1965.
12. GOODRIDGE, F., GARTSIDE, G., Tran. Inst. Chem. Eng., 43, p. T64, 1965.
13. KING, J. C. IECh. Fundamentals, 5, p. 1, 1966.
14. JEPSEN, C. J., CROSSER, K. O., PERRY, H. R., AIChE, J., 12, p. 186, 1966.
15. STAINTHORP, P. F., WILD, J. G., Chem. Eng. Sci., 22, p. 701, 1967.
16. FORTESCUE, G. E., PAARSON, A. R. F., Chem. Eng. Sci., 22, p. 1163, 1967.
17.a. BANERJEE, S., RHODES, E., SCOTT, S. D., Chem. Eng. Sci., 22, p. 43, 1967.
17.b. BANERJEE, S., SCOTT, S. D., RHODES, E., IEC Fundamentals, 7, p. 22, 1968.
18. HOWARD, W. D., LIGHTFOOT, N. E., AIChE J., 14, p. 458, 1968.
19. GALIULLIN, F. M., SEMENOV, A. P., Teor. Osnov. Him. Prom., 2, p. 143, 1968.
20. BOYADZNIEV, B. K., LEVICH, V., KRYLOV, V., Int. Chem. Eng., 8, p. 393, 1968.
21. DYTNERSKI, I. YU., BRECHOVSKICH, S. N., Teor. Osnov. Him. Prom., 2, p. 711, 1968.
22. BOYADZNIEV, B. K., Teor. Osnov. Him. Prom., 2, p. 581, 1968.
23. OLIVER, R. D., ATHERINOS, E. T., Chem. Eng. Sci., 23, p. 525, 1968.
24. KHOLPANOV, P. L., SHKADOV, YA. V., MALYUSOV, A. V., ZHAVORONKOV, M. N., Teor. Osnov. Him. Prom., 3, p. 386, 1969.
25. SPRINGER, G. T., PIGFORD, L. R., IEC Fundamentals, 9, p. 458, 1970.
26. BRAUN, D., HIBY, W. J., VDI Berichte, 154, p. 105, 1970.
27. COUERT, F., JAMET, B., RONCO, J. J., Chem. Eng. Sci., 25, p. 17, 1970.
28. FLOAREA, O., VASILESCU, P., Rev. Chim., 22, p. 363, 1971.
29. RICE, G. R., Can J. Chem. Eng., 49, p. 241, 1971.
30. CIBOROWSKI, J. W., RYCHLICKI, P. M., Int. J. Heat Mass Transfer, 14, p. 1261, 1971.
31. JOHANNISBAUER, W., Diplom. Arbeit, RTWH-Aachen, 1971.
32. LAMOURELLE, A. P., SANDALL, C. O., Chem. Eng. Sci., 27, p. 1035, 1972.
33. HIBY, W. J., Chem. Ing. Techn., 45, p. 1103, 1973.
34. TAMIR, A., Chem. Eng. Sci., 28, p. 122, 1973.
35. KASTURI, G., STEPANEK, B. J., Chem. Eng. Sci., 29, p. 1849, 1974.
36. MUENZ, G. D., SANDALL, D. C., IEC Fundamentals, 13, p. 72, 1974.
37. HENSTOK, H. W., HANRATTY, J. T., AIChE J., 25, p. 122, 1979.
38. BOYD, P. D., MARCELLO, M. J., Chem. Eng. Sci., 21, p. 768, 1966.
39. MUENZ, K., MARCELLO, M. J., AIChE. J., 12, p. 249, 1966.
40. GOREN, L. S., MANI, S. V. R., AIChE J., 14, p. 57, 1968.
41. RUCKENSTEIN, E., BERBENTE, C., Chem. Eng. Sci., 19, p. 329, 1964.
42. TUDOSE, Z. R., SĂVEANU, T., CRISTIAN, G., Ind. Chem. Eng., 7, p. 637, 1967.
43. KRAMERS, H., KREYGER, J. P., Chem. Eng. Sci., 6, p. 42, 1956.
44. WRAGG, A. A., SERAFIMIDIS, P., EINARSSON, A., Int. J. Heat Mass Transfer, 11, p. 1287, 1968.
45. IRIBARNE, A., GOSMAN, D. A., SPALDING, B. D., Int. J. Heat Mass Transfer, 10, p. 1661, 1967.
46. EINARSSON, A., WRAGG, A. A., Chem. Eng. Sci., 26, p. 1289, 1971.
47. MUNTEAN, O., Transferul de moment şi masă în cazul interfeţei ondulate, teză de doctorat, IPB, 1981.
48. KAFESJIAN, R. C., PLANK, C.A., GEHARD, E. R., AIChE J., 7, p. 464, 1961.
49. PORTALSCKI, S., IEC Fundamentals, 3, p. 49, 1964.
50. STEWART, R. W., Phys. Fluids, 10, p. 547, 1967.
51. CHANG, C. P., PLATE, E. J., HIDY, J. M., J. Fluid. Mech. 47, p. 183, 1971.
52. LEVICH, V. G., „Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, New York, 1962.
53. KAPITZA, P. L., Zh. Exp. Teor. Fiz., 18, p. 3, 1948.
54. KAPITZA, P. L., KAPITZA, S. P., Zh. Exp. Teor. Fiz., 19, p. 105, 1949.
55. ANGELO, J. B., LIGHTFOOT, E. N., HOWORD, D. W., AIChE J, 12, p. 751, 1966.
56 MAROT, C , IRANI, F., LIGHTFOOT, E. N., AIChE J., 12, p. 455, 1966.
57. SCRIVEN, L. E., Chem. Eng. Ed. 3, p. 26, p. 94, 1969.
58. HARRIS, H. G., GOREN, S. L., Chem. Eng. Sci., 22, p. 1571, 1967
59. RICE, G. R., EAGLETON, L. C., Can. J. Chem. Eng., 48, p. 46, 1970
60. MUNTEAN, O. BRATU, A. E., Rev. Chim., 35, nr. 9, 1984, p. 823

OVIDIU MUNTEAN
EMILIAN A. BRATU

Transferul de masă în cazul unei interfețe ondulate.

II. Determinări experimentale

C.Z.: 66.012.2:541.124

Lucrarea discută concordanța între modelul Rice (1971), propus pentru reprezentarea transferului de masă la o interfață ondulată și rezultatele experimentale, obținute într-o instalație care permite modificarea independentă a frecvenței și amplitudinii ondulațiilor, impuse artificial la suprafața unui film de lichid, care curge pe o suprafață plană înclinată cu unghiuri de pînă la 1,5°, față de orizontală. Presupunerea existenței la interfață a undelor capilare este confirmată de rezultatele experimentale, obținîndu-se creșteri de pînă la 80% ale transferului de masă în prezența ondulațiilor, față de cazul curgerii în film cu suprafață plană.

The paper discusses the agreement between the Rice (1971) model of representation of mass transfer at a wavy interface and the experimental results obtained in an apparatus which allows the interdependent modification of the frequency and amplitude of waves, artificially induced at the surface of a liquid film flowing on a sloped plane, at angles of up to 1.5°, as against the horizontal. The hypothesis of capillary waves existing at the surface is proved by the experimental results, and increases of up to 80% of the mass transfer are obtained as against the case of film flow with plane surface.

В работе обсуждается совпадение модели Райса (1971), принятой для описания массопередачи у волнистой поверхности раздела с опытными результатами, полученными на установке которая позволяет независимо варьировать частоту и амплитуду волн, искусственно наведенных на поверхности жидкой пленки, стекающей на наклонной до 1,5° к горизонтали плоскости. Предположение о существовании на поверхности раздела капиллярных волн подтверждается экспериментальными результатами. В присутствии волн достигается увеличение массопередачи до 80% по сравнению с течением в пленке плоской поверхности.

În partea întîia a lucrării [1] au fost analizate posibilitățile de modelare a transferului de masă de la o interfață ondulată. În această lucrare se propune să se discute concordanța între prezicerile modelului ales și determinările experimentale conduse în condiții cît mai apropiate de cele impuse de ipotezele utilizate la construcția modelului.

1. Instalația experimentală

Verificarea modelului a fost făcută în instalația experimentală a cărei schiță este prezentată în figura 1. Instalația experimentală se compune din următoarele părți principale: *a* — tunelul, *b* — sistemul de circulație a lichidului absorbant, *c* — sistemul de măsură a cantității de bioxid de carbon absorbite, *d* — dispozitivul de ondulare a suprafeței lichidului.

Dr. ing. OVIDIU MUNTEAN și prof. dr. doc. ing. EMILIAN A. BRATU, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

a. *Tunelul*

Tunelul (*1*, fig. 1) construit din plexiglas are o secțiune interioară de 130×130 mm și o lungime de 2000 mm. Tunelul este închis cu capace identice, prin care lichidul și gazul care se absoarbe sînt alimentate și eliminate din tunel (fig. 2). Trecerea de la conducta de alimentare, $\varnothing = 25$ mm, la capac (100×130 mm) se realizează printr-o porțiune prismatică, umplută cu inele Rasching (8×8×1,5) pentru liniștirea curgerii lichidului înainte de intrarea în tunel. Lichidul pătrunde în tunel prin fanta dreptunghiulară formată între placa reglabilă din PVC (*3*, fig. 2) și baza tunelului. Placa este fixată cu două tije metalice (*4*, fig. 2) care glisează, fiind antrenate fiecare de un șurub cu pas fin, fără sfîrșit, (*7*, fig. 2). Tija este legată de șurubul de antrenare prin intermediul bridei (*6*, fig. 2). După ce s-a stabilit înălțimea propusă a fantei, etanșarea finală se realizează prin aplicarea unui chit elastic în jocul dintre placă și pereții capacului. Gazul se alimentează și se elimină

din tunel prin mai multe orificii distribuite pe întreaga lățime a tunelului, legate între ele prin conducte colectoare de plexiglas (*9*, fig. 2) lipită de capac la partea superioară a acestuia.

Capacul de alimentare a lichidului are fixat pe racordul de ieșire, vasul colector, compartimentat (*10*, fig. 1), care poate să gliseze pe orizontală și să dirijeze lichidul spre conducta de întoarcere în rezervor, sau spre vasul de măsură a debitului (*11*, fig. 1).

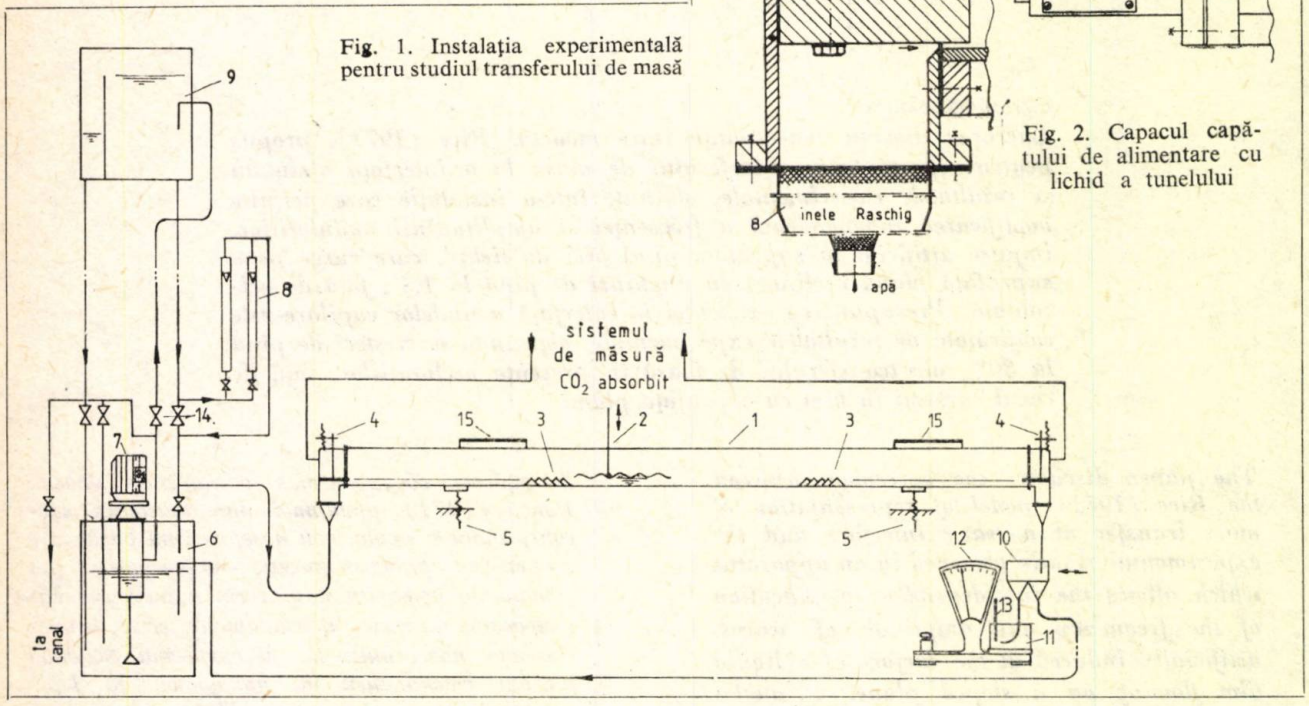


Fig. 1. Instalația experimentală pentru studiul transferului de masă

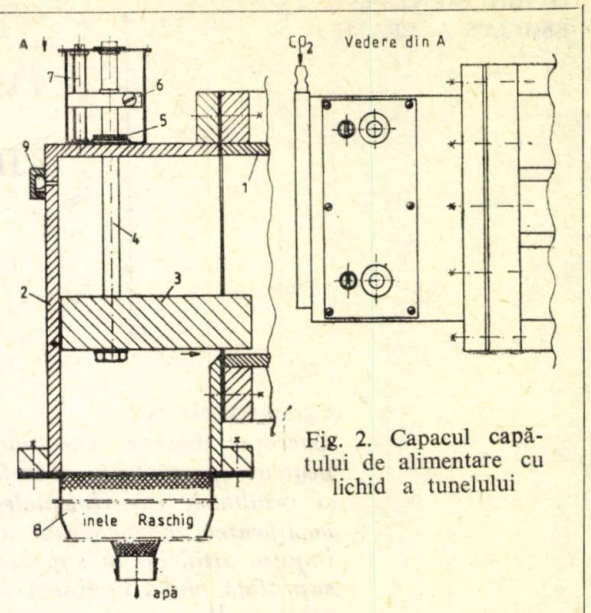


Fig. 2. Capacul capătului de alimentare cu lichid a tunelului

Tunelul, montat la o înălțime de aproximativ un metru față de nivelul pardoselii se sprijină pe un cadru metalic, rigid, prin intermediul a doi suporți (*5*, fig. 1). Suportul de la capătul de alimentare cu lichid se sprijină pe acest cadru prin intermediul unui șurub cu pasul fin. Acest sistem de sprijinire permite montarea tunelului în poziție perfect orizontală sau înclinată cu diferite unghiuri față de orizontală. Între piesa suport și tunel sînt introduse amortizoare de vibrații din cauciuc.

Accesul în tunel este posibil prin două guri de vizitare dreptunghiulare (*15*, fig. 1) montate pe placa superioară a tunelului. În această placă sînt prevăzute, locașul pentru montarea micrometrului folosit la măsurarea grosimii stratului de lichid, racordul de trecere a axului vibratorului, și patru pastile cu dopuri de cauciuc, pentru trecerea acului seringii de colectare a probelor de lichid.

b. *Sistemul de circulație a lichidului absorbant*

Lichidul folosit pentru absorbție, apa distilată, este păstrată în rezervoare închise fără contact mare cu atmosfera și poate să circule între rezervor și tunel în sistem închis sau deschis, cu eliminare la canal.

Sistemul de circulație prezentat în figura 1, asigură un debit constant de lichid în tunel. Din rezervorul *(6)* apa este pompată cu ajutorul pompei centrifuge submersibile *(7)*, în rezervorul superior *(8)*, prevăzut cu preaplin și montat la o înălțime de aproximativ 3 m față de nivelul pardoselii.

Pentru a evita încălzirea apei din rezervorul *(6)* datorită acțiunii pompei, aceasta este folosită întotdeauna la debit maxim și deoarece preaplinul nu poate prelua tot debitul excedentar, diferența se întoarce în rezervorul *(6)* prin by-pass. Constanța debitului de apă alimentat în tunel este urmărită cu ajutorul rotametrelor *(8)*. Valoarea exactă a debitului pe obține prin cîntărirea unei mase de lichid strînse într-un anumit interval de timp, în vasul de măsură prevăzut cu termometrul *(13)*.

Deși, nu s-au luat măsuri speciale de termostatare, datorită inerției termice mari a sistemului, temperatura lichidului s-a păstrat constantă, în jurul valorii de 21°C.

c. *Sistemul de măsură a cantității de bioxid de carbon absorbite*

Deoarece în această lucrare s-a urmărit influența ondulării interfeței asupra transferului de masă în fază lichidă, s-a utilizat sistemul bioxid de carbon — apă distilată. Solubilitatea mică a bioxidului de carbon dă garanția lipsei unei rezistențe suplimentare la transfer în faza gazoasă. S-a lucrat cu bioxid de carbon pur, saturat cu vapori de apă. Cantitatea absorbită poate fi determinată prin diferența între debitul de intrare și de ieșire al bioxidului de carbon. Schema sistemului de măsură este prezentată în figura 3.

Debitul volumetric al bioxidului de carbon este măsurat cu ajutorul debitmetrelor cu peliculă *(8)*, pentru valori ale debitului de pînă la 20 l/h şi cu rotametrele *(5)* pentru valori mai mari. Peliculele de şampon au dat cele mai bune rezultate, deoarece sînt rezistente la atacul bioxidului de carbon şi rămîn intacte la viteze de deplasare de pînă la 10 cm/s. Volumul tampon mare al gazometrului *(50 l)* şi ventilele de laminare ale buteliei şi rotametrului asigură o valoare constantă, fără fluctuaţii sesizabile, ale debitului de gaz. S-a lucrat la debite de intrare foarte apropiate de debitul de bioxid de carbon absorbit, ceea ce permite măsurarea cu precizie a debitului de ieşire.

Temperatura gazului a fost măsurată în imediata apropiere a debitmetrelor cu peliculă, cu termometre de precizie *(7)*, ($\pm$0,05°C), spălate de curentul

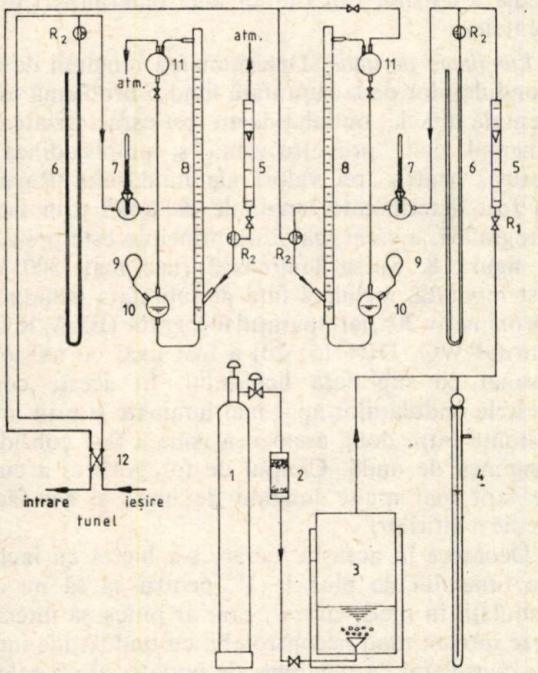


Fig. 3. Sistemul de măsură a cantităţii de CO_2 absorbită

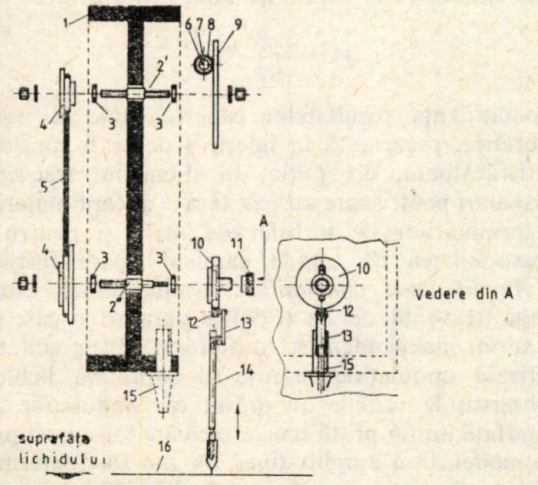


Fig. 4. Dispozitiv de ondulare a suprafeţei

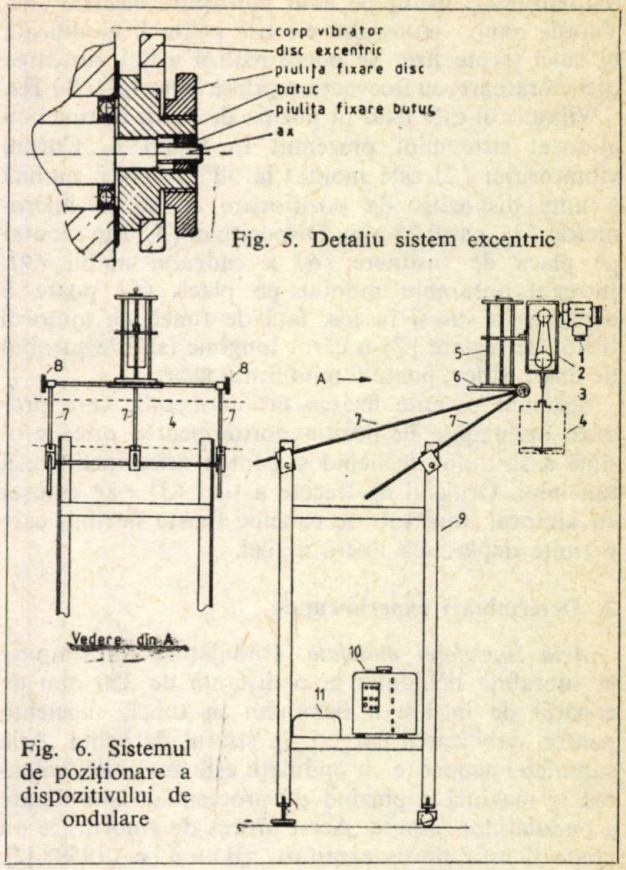


Fig. 5. Detaliu sistem excentric

Fig. 6. Sistemul de poziţionare a dispozitivului de ondulare

de gaz. Gazul poate fi alimentat în echi- sau contracurent, prin intermediul robinetului cu patru căi *(12)*.

d. *Dispozitivul de ondulare a suprafeţei lichidului*

Ondulaţiile bidimensionale de la suprafaţa lichidului au fost create cu ajutorul unui fir metalic de 0,5 mm diametru şi lungime 125 mm, introdus în lichid paralel cu interfaţa şi acţionat de un vibrator electromecanic, în modul arătat în figura 4. Firul metalic *(16)* este sudat la 90° de o piesă cilindrică în care se înfiletează tija vibratorului *(14)*. Tija este acţionată de sistemul cu excentric *(10)* prin intermediul unei biele *(13)* care glisează pe verticală în ghidajul (15) fără să se rotească.

Mişcarea de rotaţie a axului *(2'')* este transformată în mişcare oscilantă a tijei cu ajutorul sistemului cu excentric *(10)*, a cărui schiţă este prezentată în figura 5. Biela *(13)* prevăzută la un capăt cu un rulment (⌀ 3 mm) urmăreşte fidel, fiind presată de un arc introdus în ghidajul tijei, mişcarea unui disc metalic care fiind prevăzut cu un decupaj dreptunghiular, poate fi montat excentric pe butucul fixat pe axul secundar *(2'')*. Excentricitatea este reglabilă (valoare maximă 4 mm), discul fiind fixat în poziţia dorită cu ajutorul piuliţei *(11)*. Mărimea excentricităţii discului determină valoarea amplitudinii oscilaţiilor tijei.

Frecvenţa de oscilaţie a tijei, egală cu frecvenţa de rotaţie a axului secundar, poate fi variată în limite destul de largi, cu ajutorul unui sistem de reducţie, alcătuit din: roţile de diametru variabil *(4)*, antrenate de curea *(5)* şi discul de reducţie *(9)* montat pe axul principal *(2')* şi antrenat prin fricţiune de roata

motoare *(7)*, fixată pe axul motorului electric *(6)*. Turaţia axului motorului electric poate fi modificată în cinci trepte fixe. Se poate realiza astfel, mişcarea tijei vibratoare, cu frecvenţe cuprinse între 1,5 şi 30 Hz.

Vibratorul este fixat în poziţia de lucru în tunel cu ajutorul sistemului prezentat în figura 6. Corpul vibratorului *(2)* este montat la 90° pe placa mobilă a unui dispozitiv de poziţionare cu şurub micrometric *(5)*, pas 0,75 mm. Dispozitivul *(5)* este montat pe placa de susţinere *(6)* a cadrului mobil *(9)*. Întregul ansamblu montat pe placă *(6)* poate fi deplasat în sus şi în jos, faţă de tunel, cu ajutorul tijelor de reglare *(7)* a căror lungime faţă de şurubul de fixare al lor, poate fi modificată uşor.

Sistemul permite fixarea firului metalic care produce ondulaţiile în poziţia dorită pentru orice grosime a stratului de lichid şi pentru orice înclinare a tunelului. Orificiul de trecere a tijei *(3)* este etanşat cu ajutorul unui tub de cauciuc foarte flexibil, care permite deplasarea liberă a tijei.

2. Determinări experimentale

Aria suprafeţei ondulate. Ondulaţiile sînt impuse la suprafaţa lichidului la o distanţă de 350 mm de capătul de intrare a lichidului în tunel, suficientă pentru stabilizarea curgerii în stratul de lichid. Aria suprafeţei acoperite cu ondulaţii este variabilă, valoarea ei maximă depinzînd de procesul de amortizare a ondulaţiilor impuse. Acest proces de amortizare nu poate fi uşor prezis cantitativ (B i n n i e, 1959) [2], însă este influenţat de înclinarea tunelului, de frecvenţa şi de lungimea de undă a ondulaţiilor. Lungimea zonei acoperite cu ondulaţii a fost citită pe scara milimetrică ataşată de peretele tunelului şi a fost delimitată prin două amortizoare de valuri formate din plasă de sîrmă foarte fină, din oţel inoxidabil, pliată de mai multe ori, care pot fi deplasate în lungul plăcii de bază a tunelului şi care s-au dovedit foarte eficace.

Frecvenţa ondulaţiilor. Frecvenţa ondulaţiilor impuse la interfaţă a fost considerată egală cu frecvenţa de oscilaţie a tijei vibratorului şi a fost determinată cu ajutorul unui stroboscop (Strobotac, General Radio, 1531 AB, Franţa). În afara limitei inferioare de măsurare a stroboscopului s-a folosit înregistrarea mişcării tijei vibratorului cu ajutorul unei peniţe ataşate de tije, pe hîrtie de înregistrare, antrenată cu viteză variabilă. Figura 7, prezintă trei asemenea înregistrări pentru o aceeaşi amplitudine a mişcării. Se observă că mecanismul produce oscilaţii care îşi păstrează caracteristicile (frecvenţă, amplitudine, lungime de undă) în timp.

Domeniul de frecvenţe folosit a fost cuprins între 1 şi 30 Hz, fiind apropiat de cel care se întîlneşte la

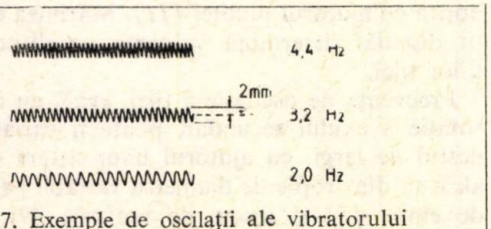


Fig. 7. Exemple de oscilaţii ale vibratorului

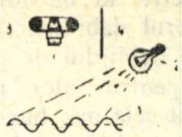


Fig. 8. Determinarea lungimii de undă:
1 — ondulaţii interfaţă; *2* — bec mat (500 W); *3* — aparat de fotografiat; *4* — ecran

ondulaţiile care apar în mod natural la suprafaţa filmelor de lichid.

Trebuie să se menţioneze faptul că explorarea suprafeţei acoperite cu ondulaţii, cu stroboscopul, a pus în evidenţă o modificare de pînă la 12% a frecvenţei ondulaţiilor, pe măsură ce ne îndepărtăm de punctul de formare a lor. O asemenea variaţie a fost considerată acceptabilă şi în consecinţă, în calcule s-a folosit frecvenţa tijei vibratorului ca valoare medie a citirilor din timpul unei determinări experimentale.

Lungimea de undă. Determinarea lungimii de undă a ondulaţiilor de la suprafaţă fiind o problemă experimentală dificilă, ondulaţiile au fost caracterizate experimental doar prin frecvenţa şi amplitudinea lor. Totuşi, pentru trei valori ale numărului Reynolds, au fost determinate lungimile de undă prin metoda fotografică, a cărei schiţă de principiu este prezentată în figura 8. Sursa luminoasă (bec mat 500 W) a fost montată, înclinată faţă de suprafaţa lichidului cu aproximativ 30°, iar aparatul fotografic (EXA, R.D.G., film ORWO, DIN 15; 20) a fost fixat cu axa optică normal pe suprafaţa lichidului. În aceste condiţii crestele ondulaţiilor apar mai luminate şi prin urmare distanţa între două asemenea zone a fost considerată lungimea de undă. Cîmpul de fotografiere a cuprins de fapt mai multe lungimi de undă şi s-a făcut o medie a citirilor.

Deoarece în această lucrare s-a lucrat cu înclinaţii ale tunelului de pînă la 1°, pentru ca să nu apară ondulaţii în mod natural, care ar putea să interacţioneze într-un mod necontrolabil cu ondulaţiile impuse, s-a considerat că lungimea de undă poate fi calculată în funcţie de frecvenţa ondulaţiilor cu ajutorul formulei dedusă de L e v i c h (1962) [3] pentru ondulaţiile staţionare la suprafaţa unui lichid ideal:

$$f^2 = \frac{8\pi^3\sigma}{\rho\lambda^3} + \frac{2\pi g}{\lambda} \qquad (1)$$

Concordanţa rezultatelor experimentale cu valorile teoretice, prezentată în figura 9 poate fi considerată satisfăcătoare, cel puţin, în domeniul frecvenţelor mai mari pentru care au fost făcute de fapt majoritatea determinărilor de transfer de masă şi pentru care presupunerea de „unde capilare" pare justificată.

Amplitudinea ondulaţiilor. Amplitudinea este, pe lîngă frecvenţă, cel de-al doilea parametru care poate fi variat independent şi cu ajutorul căruia sînt caracterizate ondulaţiile impuse la suprafaţa lichidului. Observaţiile vizuale au arătat că, ondulaţiile de la interfaţă au un profil foarte asemănător cu cel propus în model, însă amplitudinea lor n-a fost determinată direct. Pentru necesităţile calculelor de verificare a modelului propus, amplitudinea ondulaţiilor de la

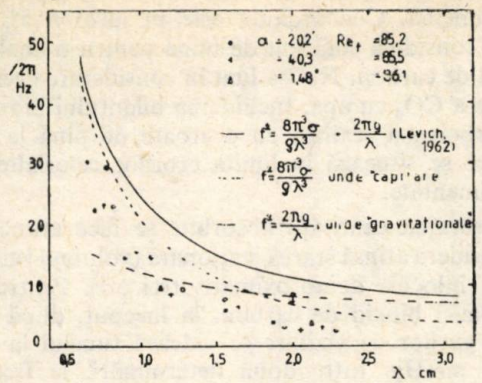


Fig. 9. Frecvența și lungimea de undă a ondulațiilor

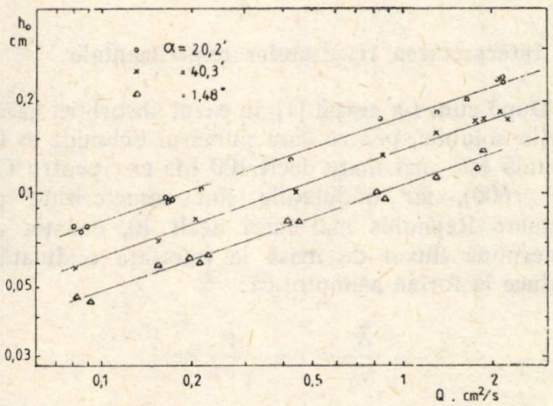


Fig. 10. Grosimea medie a filmului de lichid

interfață a fost considerată egală cu jumătatea distanței parcurse pe verticală de tija vibratorului. Mărimea deplasării tijei a fost măsurată pe înregistrările oscilațiilor obținute în modul descris la determinarea frecvenței (fig. 7). Deoarece la valori sub 1 mm, măsurarea directă pe hîrtia de înregistrare este inexactă, s-a recurs la fotografierea înregistrării și mărirea corespunzătoare a ei. S-a lucrat cu trei valori ale amplitudinii, cuprinse între 0,3 și 1,2 mm. Se înțelege că pe măsură ce ondulațiile se deplasează de la punctul de formare, valoarea amplitudinii se poate modifica, însă și-n acest caz, se poate considera existența unei proporționalități între amplitudinea mișcării vibratorului și amplitudinea oscilațiilor obținute la interfață.

Grosimea filmului lichid. Deși există numeroase metode de măsurare a grosimii filmelor de lichid, (Fulford, 1964), [4], s-a preferat metoda micrometrică, avînd în vedere simplitatea ei și faptul că dă rezultate de exactitate comparabilă cu a celorlalte metode care necesită aparatură mai complexă. Micrometrul a fost fixat în centrul plăcii superioare a tunelului și aproximativ în mijlocul zonei acoperite cu ondulații. Grosimea filmului a rezultat din diferența între citirile obținute atunci cînd firul metalic rigid montat la capătul micrometrului (⌀ 0,35 mm) atinge suprafața lichidului și suprafața plăcii de bază a tunelului. Citirile s-au repetat de cîteva ori, diferențele fiind însă neglijabile. S-a considerat o grosime uniformă pe întreaga lățime a tunelului, deși în apropierea pereților laterali, datorită apariției meniscului, grosimea crește într-o oarecare măsură. Rezultatele determinărilor sînt prezentate în figura 10 sub forma dependenței grosimii filmului h_0 de debitul volumetric de lichid pe unitatea de lățime a filmului, Q.

A fost neglijată, de asemenea, variația grosimii filmului în lungul plăcii, deși amortizoarele de valuri datorită rezistenței care o opun curgerii determină o anumită variație a grosimii filmului în amonte și în aval de ele.

În domeniul debitelor cu care s-a lucrat și la înclinări ale tunelului de pînă la un grad, suprafața filmului a rămas tot timpul netedă, ceea ce confirmă și rezultatele obținute de Goodridge și Gartside (1965) [5]. S-a presupus o dependență a grosimii filmului de debitul de lichid de forma:

$$h_0 = C^{1/3} \left[\frac{Q}{g \sin \alpha} \right]^{1/3} \qquad (2)$$

asemănătoare cu cea corespunzătoare curgerii laminare. Constanta C a fost determinată pentru fiecare înclinație, α, prin metoda celor mai mici pătrate. Valorile obținute sînt trecute în tabelul 1. După cum se observă, valorile constantei C sînt foarte apropiate de valoarea 3 corespunzătoare curgerii laminare.

Tabelul 1

CONSTANTA C ÎN FUNCȚIE DE ÎNCLINAȚIA TUNELULUI

Înclinația tunelului	20,2'	40,3'	1,48°
Constanta C	3,18	2,94	2,68

Viteza medie în film. Viteza medie a rezultat prin împărțirea debitului raportat la lățimea filmului, la grosimea filmului considerată constantă. S-a lucrat cu debite corespunzătoare unor viteze medii cuprinse între 1,1 și 15 cm/s.

Viteza de undă. Viteza de undă a fost determinată prin cronometrarea timpului necesar parcurgerii de către ondulații a unui spațiu determinat, citit pe scala milimetrică, atașată de peretele tunelului. S-a

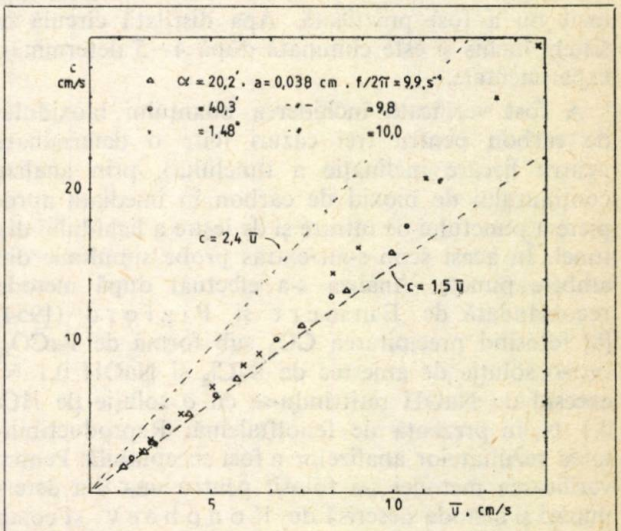


Fig. 11. Viteza de undă în funcție de viteza medie

folosit ca trasor fire de păr de aproximativ 1 cm lungime, care se ataşează fidel suprafeţei undei şi pot suporta deformaţiile ei. Nu s-a încercat o corelare între viteza de undă şi viteza medie în film, recunoscînd faptul că, hidrodinamica generării undelor prin metoda de faţă este complexă şi încă nerezolvată (Yu şi Ursell, 1961) [6]. În figura 11 sînt prezentate cîteva rezultate experimentale pentru o aceeaşi amplitudine şi frecvenţă şi pentru cele trei înclinaţii ale tunelului.

După cum se observă, valorile se plasează între limita corespunzătoare vitezei de la suprafaţa unui film laminar, $c = 1{,}5\ \bar{u}$ şi cea corespunzătoare teoriei Kapitza (1949) [7], $c = 2{,}4\ \bar{u}$, mai apropiate de aceasta din urmă, la valori mai mari ale debitului. Această comportare se observă la toate determinările experimentale. Deoarece în această lucrare nu s-au determinat direct frecvenţa ondulaţiilor rezultate la suprafaţă şi variaţia acesteia în lungul filmului, iar lungimea de undă a fost măsurată doar pentru cîteva situaţii (fig. 9), nu a fost posibilă verificarea dependenţei între lungimea de undă, frecvenţa ondulaţiilor şi viteza de undă. În calcule au fost folosite prin urmare, valorile determinate experimental.

Inclinaţia suprafeţei de curgere. Unghiul de înclinare al tunelului faţă de orizontală, α, a fost determinat prin măsurarea dintr-un singur punct, cu ajutorul catetometrului, a diferenţei de nivel dintre două puncte marcate pe peretele tunelului la distanţa de 1500 mm. Deformarea bazei tunelului sub influenţa greutăţii proprii şi a lichidului a fost neglijabilă. S-a lucrat cu trei valori ale înclinaţiei, şi anume: 20,2′; 40,3′ şi 1,48°.

Cantitatea de bioxid de carbon absorbită. Deoarece s-a lucrat cu bioxid de carbon pur (99,8% vol), cantitatea de bioxid de carbon absorbită s-a determinat prin măsurarea diferenţei între debitul volumetric la intrarea şi ieşirea din tunel. S-a considerat că apa nu se degazează în tunel sau chiar dacă se întîmplă aşa ceva, cantitatea de oxigen şi azot care ar putea fi transferată prin interfaţă este neglijabilă (sub 2%, Goodridge, Garstide, 1964). Degazarea preliminară a apei distilate ridică probleme complicate de spaţiu disponibil pe înălţime, pentru a se asigura închiderea hidraulică a rezervorului superior, aşa încît nu a fost practicată. Apa distilată circulă în sistem închis şi este eliminată după 4—5 determinări experimentale.

A fost verificată închiderea bilanţului bioxidului de carbon pentru trei cazuri (cîte o determinare pentru fiecare înclinaţie a tunelului), prin analiza conţinutului de bioxid de carbon în imediata apropiere a punctului de intrare şi de ieşire a lichidului din tunel. În acest scop s-au extras probe simultane din ambele puncte. Analiza s-a efectuat după metoda recomandată de Emmert şi Pigford (1954) [8] folosind precipitarea CO_2 sub formă de $BaCO_3$, într-o soluţie de amestec de $BaCl_2$ şi NaOH 0,1 N, excesul de NaOH retitrîndu-se cu o soluţie de HCl 0,1 N, în prezenţă de fenolftaleină. Reproductibilitatea rezultatelor analizelor a fost acceptabilă. Pentru verificarea metodei s-a folosit pentru una din determinări şi metoda descrisă de Konobeev şi colab (1961) [9]. În acest caz se foloseşte un amestec de soluţii de $CaCl_2$ 1 N şi NaOH 0,1 N, cu titrarea excesului de NaOH cu HCl 0,1 N în prezenţă de fenolftaleină. Concordanţa este în jurul a 5% şi se poate considera suficient de bună pentru o analiză de bioxid de carbon. Nu s-a luat în considerare eventuala reacţie a CO_2 cu apa. Închiderea bilanţului bioxidului de carbon s-a realizat cu o eroare de pînă la 4,7%, ceea ce se situează în limita erorilor celorlalte citiri experimentale.

Măsurarea cantităţii absorbite se face atunci cînd se consideră atinsă starea staţionară (volumul tunelului a fost înlocuit de aproximativ trei ori). Pentru a se economisi bioxid de carbon, la început, după închiderea gurilor de vizitare se videază tunelul la 300—400 mmHg. Între două determinări, la frecvenţe diferite, se lasă aproximativ o jumătate de oră pentru atingerea noii stări staţionare.

3. Interpretarea rezultatelor experimentale

După cum s-a arătat [1], în cazul absorbţiei gazelor puţin solubile, pentru care numărul Schmidt în fază lichidă este mai mare decît 100 (de ex., pentru CO_2, $Sc = 600$), iar ondulaţiile sînt caracterizate prin numere Reynolds mai mari decît 10, ecuaţia care determină fluxul de masă la interfaţa ondulată se reduce la forma asimptotică:

$$\frac{\bar{N}}{N_S} = 1 + \frac{A^2}{4\sqrt{2}}\,\mathrm{Re}^{1/2} \qquad (3)$$

Totuşi, chiar această formă simplă necesită pentru verificare determinarea experimentală a cinci mărimi: amplitudinea *(a)*, frecvenţa *(f)*, lungimea de undă *(λ)*, fluxul de masă mediu la suprafaţa ondulată *(N)* şi fluxul de masă la suprafaţa netedă *($\bar{N}_S$)*. Aşa cum o să se arate mai departe este necesar să fie determinată încă o mărime şi anume viteza de undă *(c)*. În afară de lungimea de undă pentru care s-a propus o dependenţă funcţională de frecvenţă (ec. 1), modul în care a fost concepută experienţa a permis determinarea cu suficientă exactitate a mărimilor caracteristice ondulaţiilor şi a cantităţii de bioxid de carbon absorbită în filmul de lichid. În tabelul 2 sînt prezentate domeniile de variaţie a principalelor mărimi măsurate.

Tabelul 2

INTERVALELE DE VARIAŢIE A PARAMETRILOR MIŞCĂRII ONDULATE

Amplitudinea ondulaţiilor, a, cm	0,038 0,079 0,112
Frecvenţa ondulaţiilor, $f/2\pi$, s^{-1}	3,5 10 15 23 30
Numărul Reynolds, $\lambda^2 f/4$	între 3000 şi 5000
Numărul Reynolds film, Q/ν	între 8 şi 200

În scopul comparării modelului cu rezultatele experimentale şi pentru a se obţine relaţii care pot fi folosite în proiectare, în ecuaţia (3) se reintroduc mărimile dimensionale şi se exprimă fiecare flux ca produs între un coeficient de transfer de masă şi

forța motrică, presupusă în deducere, aceeași pentru ambele cazuri. Rezistența la transfer de masă în fază gazoasă fiind nulă, rezultă:

$$\frac{\overline{N}}{N_S} = \frac{k_0}{k} = 1 + \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{1}{\nu^{1/2}} \frac{a^2 f^{1/2}}{\lambda} \qquad (4)$$

unde, k_0, coeficientul mediu de transfer de masă în faza lichidă în cazul suprafeței ondulate, iar k, coeficientul de transfer de masă în faza lichidă pentru cazul suprafeței netede. Se observă ușor că, dependența funcțională propusă între k și coeficientul de difuziune, va determina dependența de coeficientul de difuziune și a coeficientului de transfer de masă la suprafața ondulată.

Lungimea de undă a ondulațiilor formate, conform presupunerilor făcute, nu poate fi explicitată, în cazul general, în funcție de frecvență, așa încît, formula (4) va fi exprimată prin două relații corespunzătoare celor două cazuri limită, și anume:

— dacă ondulațiile sînt de tip „unde capilare"

$$\frac{k_0}{k} = 1 + 0{,}0563 \left(\frac{\rho}{\sigma}\right)^{1/3} \frac{1}{\nu^{1/2}} a^2 f^{7/6} \qquad (5)$$

— dacă ondulațiile sînt de tip „unde gravitaționale"

$$\frac{k_0}{k} = 1 + 0{,}0563 \frac{1}{g\,\nu^{1/2}} a^2 f^{2,5} \qquad (6)$$

Valorile experimentale ale raportului k_0/k se obțin prin aplicarea modelului interfeței [1] la filmul de lichid cu interfața ondulată artificial. În acest scop se poate presupune că celulele, așa cum au fost ele considerate în model, trec prin tunel odată cu lichidul cu o viteză egală cu viteza de undă. În acest caz, pentru calculul coeficientului de transfer de masă la suprafața neondulată se poate utiliza teoria simplă a penetrării, în care timpul mediu se obține prin împărțirea lungimii interfeței gaz — lichid, L, la viteza de undă, c. Rezultă:

$$k = 2\sqrt{Dc/\pi L} \qquad (7)$$

unde D, reprezintă coeficientul de difuziune a bioxidului de carbon în apă.

În experiențele de față, interfața gaz-lichid este alcătuită din două porțiuni: o porțiune de suprafață ondulată și o porțiune de suprafață care a rămas netedă, alcătuită din cele două zone situate înainte și după suprafața ondulată. Cantitatea totală de CO_2 absorbită în tunel se repartizează între porțiunea de suprafață ondulată și zonele netede (fig. 12). Deși ondularea interfeței duce la o creștere a ariei de

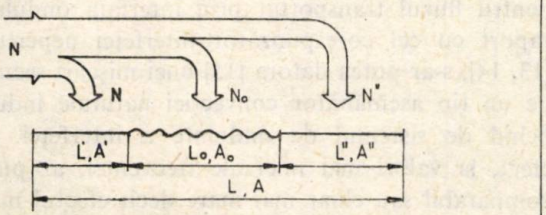


Fig. 12. Repartizarea cantității de CO_2 absorbită

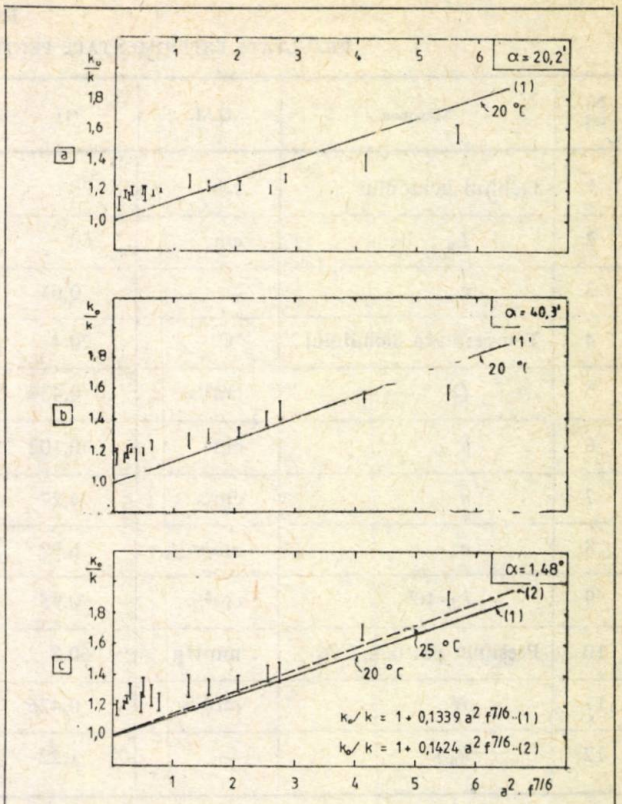


Fig. 13. Raportul k_0/k pentru „unde capilare"

contact gaz — lichid, această creștere este relativ mică în comparație cu aria proiecției interfeței. Avînd în vedere că această creștere este sub 2% (B r a u e r, 1971) [10], în calculele efectuate s-a folosit doar aria proiecției interfeței pe suprafața de curgere.

Dacă N este debitul molar total de bioxid de carbon absorbit în tunel, iar pentru forța motrică se folosește aceeași expresie, indiferent de poziția în lungul filmului, se poate scrie:

$$N = k'(c^* - c_0)A' + k_0(c^* - c_0)A_0 + k''(c^* - c_0)A'' \qquad (8)$$

Grupînd primul și ultimul termen din partea dreaptă sub forma:

$$k'(c^* - c_0)A' + k''(c^* - c_0)A'' = k_n(c^* - c_0)A_n,$$

ecuația (8) se scrie:

$$N = k_0(c^* - c_0)A_0 + k_n(c^* - c_0)A_n \qquad (9)$$

unde, indicele n desemnează mărimile referitoare la porțiunea netedă, iar $k_n = 2\sqrt{Dc/\pi(L' + L'')}$.

Deoarece, aria totală a interfeței se cunoaște, iar experimental se măsoară L', L_0 și L'', se poate rearanja ecuația (9) prin introducerea unui nou parametru și anume fracția z, de suprafață netedă din suprafața totală a interfeței. Raportînd acum atît pe k_0 cît și pe k la aceeași lungime L_0, ecuația (9) ia forma finală folosită la prelucrarea rezultatelor experimentale:

$$\frac{k_0}{k} = \frac{N}{k_L(c^* - c_0)A}\left(\frac{1}{1-z}\right)^{1/2} - \left(\frac{z}{1-z}\right)^{1/2} \qquad (10)$$

În ecuația (10) $k = 2\sqrt{Dc/\pi L_0}$, $k_L = 2\sqrt{Dc/\pi L}$, $z = A_n/A$.

Tabelul 3

REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU O ÎNCLINAȚIE A TUNELULUI DE 40,3

Nr. crt.	Mărimea	U.M.	(1)	(2)	(3)	(4)	Observații
1	Debitul lichidului	l/h	20	40	80	100	$\alpha = 40{,}3'$ $a = 0{,}079$ cm $f = 15.2 = 94{,}25 s^{-1}$ $L = 165$ cm pentru intervalul de temperatură 20,4 ... 20,8°C $D = 1{,}69 \cdot 10^{-5}$ cm²/s $H = 3{,}81 \cdot 10^{-2}$ mol/l at concentrația c_0 a fost considerată neglijabilă în raport cu c^*
2	L_0	cm	60	62	68	72	
3	z	—	0,64	0,62	0,59	0,56	
4	Temperatura lichidului	°C	20,4	20,5	20,7	20,8	
5	Q	cm²/s	0,436	0,847	1,735	2,154	
6	δ	cm	0,102	0,135	0,173	0,185	
7	$\bar{u}$	cm/s	4,27	6,27	10,03	11,64	
8	c	cm/s	6,92	10,66	18,50	22,35	
9	$k_L \cdot 10^3$	cm²/s	0,95	1,179	1,553	1,707	
10	Presiune parțială, CO_2	mmHg	760,8	760,7	760,8	760,4	
11	N	mol/h	0,426	0,538	0,725	0,797	
12	k_0/k	—	1,22	1,24	1,28	1,27	

Merită subliniat faptul că parametrul z, este necesar să fie luat în considerare chiar în cazul cînd ondulațiile apar în mod natural, deoarece există totdeauna o zonă de intrare cu suprafață netedă, a cărei lungime este variabilă. Pentru a se putea compara rezultatele experimentale obținute de diferiți cercetători ar trebui ca acest parametru să fie definit cantitativ; el nu poate fi încă prezis teoretic. Din păcate, majoritatea rezultatelor experimentale, de exemplu, cele citate în Perry (1963) [11] nu conțin indicații asupra fracției de suprafață netedă din suprafața totală de contact.

Pentru calculul concentrației de la interfață și a coeficientului de difuziune a CO_2 în apă au fost folosite relațiile recomandate de Danckwerts și Sharmma (1964) [12]. Astfel, constanta lui Henry s-a calculat cu formula:

$$\lg H = 1140/T - 5{,}3 \qquad (11)$$

cu H, în mol/l at și T, temperatura absolută, iar pentru coeficientul de difuziune s-a folosit relația de corelare:

$$D = (9{,}8174 + 0{,}2298\, t + 0{,}00629\, t^2) \cdot 10^{-6}, \text{ cm}^2/\text{s} \qquad (12)$$

în care, t este temperatura în grade Celsius.

În tabelul 3 este prezentat un exemplu de prelucrare a rezultatelor obținute pentru o înclinație a tunelului de 40,3′ și pentru o valoare a frecvenței.

Rezultatele experimentale, sub forma raportului k_0/k, sînt reprezentate în figura 13-a, b, c, în funcție de grupul $a^2f^{7/6}$ pentru cele trei valori ale înclinației plăcii de curgere. Așa cum s-a arătat mai înainte (ec. 5), pentru cazul undelor capilare există o dependență liniară între k_0/k și grupul $a^2f^{7/6}$. Panta dreptei depinde doar de valorile proprietăților fizice ale lichidului de curgere, însă pentru temperaturi cuprinse între 20 și 25°C valoarea acesteia este de 0,1339 pentru 20°C, pînă la 0,1424 pentru 25°C. În figura 13-c au fost trasate dreptele corespunzătoare celor două temperaturi, iar în fig. 13-a și 13-b, doar cea corespunzătoare temperaturii de 20°C. Rezultatele experimentale pentru fiecare valoare $a^2f^{7/6}$ sînt indicate prin segmentele de dreaptă ce delimitează domeniul pe care se împrăștie raportul k_0/k la diferite valori ale vitezei medii a lichidului.

După cum se observă, valorile experimentale verifică destul de bine modelul propus pentru cazul ondulațiilor capilare. Concordanța între experiență și model se îmbunătățește pe măsură ce unghiul de înclinare crește, ceea ce poate fi o indicație că presupunerea făcută în legătură cu natura undelor produse la interfață este mai îndreptățită la unghiuri mai mari de 20′.

Pentru valori ale grupului $a^2f^{7/6}$ mai mici decît unu, valorile experimentale se îndepărtează mai mult de prezicerile modelului, fapt care concordă și cu rezultatele altor lucrări care au folosit ondulații impuse artificial. Astfel, valorile mult mai mari obținute pentru fluxul transportat prin interfața ondulată în raport cu cel corespunzător interfeței neperturbate [13, 14], s-ar putea datora [15] unei mișcări secundare de un tip asemănător convecției naturale indusă în lichid de sistemul de ondulare a interfeței. Acest efect, la valori mai mici ale frecvenței, ar putea fi comparabil sau chiar mai mare decît efectul mișcării oscilante a interfeței. În cazul experienței de față, deși lichidul curge și ar putea anula mișcări de tip

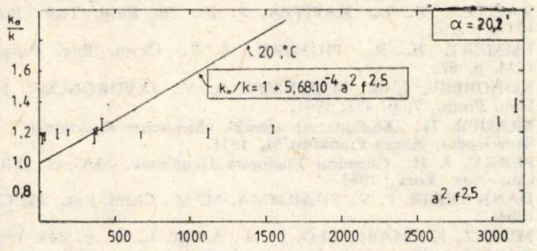


Fig. 14. Raportul k_0/k pentru „unde gravitaţionale"

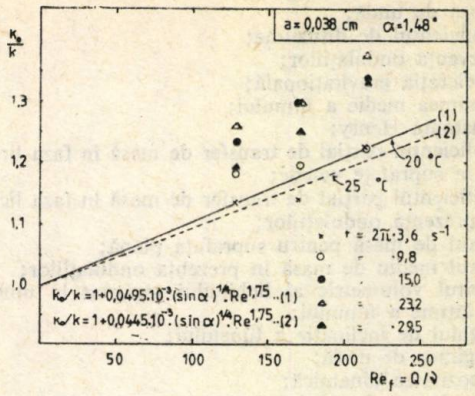


Fig. 15. Comparaţia cu rezultatele experimentale pentru hidrodinamica tip Kapitza

convecţie liberă, la valori mici ale lui $a^2 f^{7/6}$ acest efect este posibil să persiste şi să contribuie la transportul prin interfaţă. Nu este exclus ca şi mişcări de alt tip, induse de exemplu, de un gradient de densitate sau de tensiune superficială, să participe cu o anumită pondere la fluxul de masă transportat.

Dacă ondulaţiile rezultate la interfaţă ar fi gravitaţionale, rezultatele experimentale s-ar compara cu modelul în modul prezentat în figura 14, în care sînt trecute determinările pentru înclinaţia cea mai mică a suprafeţei de curgere, situaţie care corespunde cel mai bine presupunerii făcute. Conform ecuaţiei (6), raportul k_0/k este în acest caz, o funcţie liniară de grupul $a^2 f^{2,5}$, panta dreptei fiind dependentă de viscozitatea cinematică a lichidului (s-a trasat doar dreapta corespunzătoare temperaturii de 20°C). Modelul prezice o dependenţă mult mai puternică de grupul $a^2 f^{2,5}$ faţă de rezultatele experimentale. Pentru amplitudini şi frecvenţe mici concordanţa ar putea fi caracterizată drept mulţumitoare. Aceleaşi concluzii rezultă şi în cazul celorlaltor două înclinaţii ale tunelului.

S-a încercat corelarea rezultatelor şi în funcţie de numărul Reynolds al curgerii lichidului în film. În acest scop s-a presupus că ondulaţiile rezultate ar avea caracteristicile celor apărute în mod natural la acelaşi număr Reynolds. Deoarece problema hidrodinamicii filmelor de lichid în regim pseudolaminar („vălurit") nu este încă rezolvată, iar parametrii ondulaţiilor apărute nu sînt univoc determinaţi, s-a propus că prezicerile modelului simplu a lui K a p i t z a (1948), [16] sînt valabile şi pentru cazul de faţă. Prin urmare:

$$a = 0{,}46\, h_0 \qquad c = 2{,}4\, \bar{u} \qquad h_0 = (2{,}4\, Q/g \sin\alpha)^{1/3}$$

$$\lambda = 7{,}5\, (\nu\sigma/Q\, g \sin\alpha)^{1/2} \qquad Q = \bar{u}\, h_0 \qquad f = 2\pi c/\lambda$$

Înlocuirea acestor valori în ecuaţia (4) conduce la relaţiile (1) şi (2) din figura 15, pentru 20°C şi respectiv 25°C. În figura 15 au fost reprezentate doar valorile pentru $\alpha = 1{,}48°$ considerînd că hidrodinamica tip Kapitza este aplicabilă, cu probabilitate mai mare la unghiuri mai mari de înclinare; s-au prezentat, de asemenea, doar valorile pentru o singură amplitudine, $a = 0{,}038$ cm. Pentru două dintre frecvenţe, concordanţa poate fi declarată mulţumitoare, pentru celelalte valori abaterea este importantă. Acest lucru era într-un fel de aşteptat, deoarece corelările din modelul Kapitza au fost obţinute pentru filme verticale şi nu se cunoaşte dacă valabilitatea lor se extinde şi la filme aproape orizontale.

4. Concluzii

a. Transferul de masă la o interfaţă ondulată este o problemă încă nerezolvată, aflată în stadiul acumulărilor de date, astfel că, încercările de modelare ale fenomenului prin modele mai simple, verificabile în experienţe în care unii dintre parametri pot fi controlaţi independent este un efort care îşi găseşte motivarea. În această lucrare, instalaţia experimentală realizată permite controlul a doi dintre parametrii importanţi ai mişcării ondulate, amplitudinea şi frecvenţa.

b. Modelul este verificat destul de bine de rezultatele experimentale pentru cazul cînd ondulaţiile obţinute la interfaţă sînt de tip capilar.

c. Creşterea coeficientului de transfer de masă în prezenţa ondulaţiilor pentru domeniile de frecvenţă ale ondulaţiilor apărute natural este cuprinsă între 10 şi 80%. Se poate aprecia o valoare acoperitoare de 50% faţă de cazul suprafeţei netede.

d. Atunci cînd se compară diferite rezultate experimentale este necesar să fie precizată fracţia de suprafaţă a filmului, neacoperită cu ondulaţii, deoarece aceasta poate contribui în mod important la transportul prin interfaţă.

e. Sînt necesare în continuare studii pentru caracterizarea parametrică cît mai completă a ondulaţiilor produse la interfaţă, în special, determinarea experimentală a frecvenţei, a amplitudinii, lungimii şi vitezei de undă şi a corelării lor cu ceilalţi parametri ai curgerii în film (numărul Reynolds, viteza medie a lichidului, înclinaţia suprafeţei).

Notaţii

a — amplitudinea ondulaţiilor;
c — viteza de undă;
D — coeficientul de difuziune;
f — frecvenţa ondulaţiilor;
g — acceleraţia gravitaţională;
h_0 — grosimea medie a filmului;
H — constanta Henry;
k — coeficientul parţial de transfer de masă în faza lichidă de la suprafeţe netede;
k_0 — coeficientul parţial de transfer de masă în faza lichidă în prezenţa ondulaţiilor;
N_S — fluxul de masă pentru suprafaţa plană;
N — fluxul mediu de masă în prezenţa ondulaţiilor;
Q — debitul volumetric al lichidului raportat la unitatea de lăţime a filmului;
α — unghiul de înclinaţie a tunelului;
λ — lungimea de undă;
η — viscozitatea dinamică;
ν — viscozitatea cinematică;
ρ — densitatea lichidului.

Bibliografie

1. MUNTEAN, O., Rev. Chim., **35**, nr. 9, 1984, 817
2. BINNIE, A. M., J. Fluid. Mech., **5**, p. 561, 1959.
3. LEVICH, V. G., Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, New York, 1962.
4. FULFORD, G. D., Advances in Chemical Engineering, vol. 5. Academic Press, New York, 1964.
5. GOODRIDGE, F., GARTSIDE, G., Tran. Inst. Chem. Eng., **43**, T. 62, 1965.
6. YU, Y. S., URSELL, F., J. Fluid Mech., **11**, 1961. p. 529,
7. KAPITZA, P. L., KAPITZA, S. P., Zh. Eksp. Teor. Fiz., **19**, 1949. p. 105,
8. EMMERT, E. R., PIGFORD, L. R., Chem. Eng. Prog., **50**, 1954. p. 87,
9. KONOBEEV, I. B., MALINSOV, A. V., JAVORONCOV, M. N., Him. Prom., **7**, p. 475, 1961.
10. BRAUER, H., „Stofaustaush einschl. chemischer Reaktionen", Verlag Sauerlander, Aaran-Frankfurt/M, 1971.
11. PERRY, J. H., Chemical Engineers Handbook, McGraw Hill Book Co., New York, 1963.
12. DANKWERTS, P. V., SHARMMA, M. M., Chem. Eng., **42**, CE 394, 1964.
13. MUENZ, K., MARCELLO, M. J., AIChE J., **12**, p. 249, 1966.
14. GOREN, L. S., MANI, S. V. R., AIChE J., **14**, p. 57, 1968.
15 RICE, G. R., Can. J. Chem. Eng., **49**, p. 241, 1971.
16. KAPITZA, P. L., Zh. Eksp. Teor. Fiz., **18**, p. 3, 1948.

recenzii

*

* * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. S. Sulfur. Supplement Volume 4a/b. Sulfanes. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. S. Sulf. Volumul suplimentar 4a/b. Sulfanii.** Springer Verlag, Berlin, 1983, 500 p.

Prezentarea sulfului în tratatul Gmelin s-a făcut în şase volume (A 1—3, elementul; B 1—3, compuşii), apărute în perioada 1942—1963, care acoperă literatura publicată pînă în anul 1960. Sulful fiind unul din elementele a cărui chimie s-a dezvoltat rapid şi cu rezultate interesante, cu semnificaţie deosebită pentru chimia anorganică (de exemplu, compuşii ciclici anorganici cu sulf şi azot), a fost necesară completarea tratatului cu suplimente. Între 1978 şi 1980 au apărut trei suplimente (Compuşi sulf-azot 1; Sulf Supliment 1, conţinînd halogenurile de tionil; Sulf Supliment 2, conţinînd halogenurile de sulf). Volumul recenzat este de fapt un volum dublu, consacrat combinaţiilor sulfului cu hidrogenul. În afară de hidrogenul sulfurat (monosulfan), printre acestea se numără polisulfanii S_nH_2 şi unii radicali liberi, precum şi specii ionice. Literatura sintetizată în acest volum acoperă perioada 1950—1981.

Primul capitol tratează hidrogenul sulfurat, H_2S, o substanţă bine cunoscută şi intens cercetată. Hidrogenul sulfurat este primul termen al seriei sulfanilor. Apare şi în natură, în compoziţia unor gaze de origine vulcanică, concentraţia maximă observată fiind de 42%, într-un depozit din Wyoming, S.U.A. Hidrogenul sulfurat este, de asemenea, un produs secundar într-o serie de procese industriale, care implică un contact al substanţelor organice cu sulful, la cald (obţinerea tiofenului, sulfurii de carbon, rafinarea petrolurilor bogate în sulf, cocsificarea unor cărbuni etc.), creînd probleme de poluare şi impunînd recuperarea sulfului.

Toxicitatea hidrogenului sulfurat este bine cunoscută: aceasta egalează sau chiar depăşeşte pe aceea a acidului cianhidric. Poate fi detectat după miros la concentraţii foarte mici, de numai 0,025 p.p.m., iar la concentraţii de 200 p.p.m. este periculos de inhalat. Sînt citate numeroase reacţii de formare a hidrogenului sulfurat, metode de preparare în cantităţi de laborator şi industriale, proprietăţile fizice, structura moleculei, date spectrale, transformări chimice (radioliză, fotoliză, descompunere termică) în diferite condiţii, reacţii cu numeroase substanţe organice şi anorganice, comportarea şi disocierea în soluţie apoasă etc. Deosebită importanţă prezintă reacţiile de oxidare a hidrogenului sulfurat, din care rezultă sulf elementar; acestea servesc la purificarea gazelor (depoluare) şi ca sursă, deloc neglijabilă, de sulf elementar. Un interesant subcapitol descrie proprietăţile de solvent ale hidrogenului sulfurat lichid, anhidru şi prezintă date despre numeroase sisteme binare, compuse din H_2S şi alte substanţe organice sau anorganice. Capitolul al 2-lea este consacrat sulfanilor, H_2S_n. Aceştia sînt substanţe sensibile, greu de izolat în stare pură, studiate mai mult ca amestecuri între diferiţi termeni ai seriei omoloage. Se formează la acidularea polisulfurilor alcaline şi în alte reacţii. Prin rezonanţă magnetică nucleară, au fost puşi în evidenţă sulfanii cu $n = 1—9$; este neîndoielnic că şi termenii mai înalţi sînt prezenţi în amestec. Disulfanul, H_2S_2, a fost destul de bine studiat în stare pură. S-au obţinut date şi despre sulfanii cu $n = 3, 4, 5$ şi chiar 6—8, dar uşor impurificaţi, cu termenii vecini din serie. Sulfanii tind să disproporţioneze, la încălzire moderată şi chiar la temperatura camerei, puri sau în soluţie, ceea ce explică dificultatea (sau imposibilitatea) de a-i prepara şi păstra timp mai îndelungat în stare pură.

Capitolul al 3-lea discută speculaţiile referitoare la posibilitatea existenţei hidrurii de tionil, $H_2S{=}S$, pe baza unor calcule de orbitale moleculare.

Capitolul al 4-lea descrie condiţiile de formare şi proprietăţile unor radicali liberi HS, DS şi TS, HS_2, H_3S_2 etc. iar capitolul al 5-lea prezintă ionii HS^+, H_2S^+, H_3S^+, sau HS^-, H_2S^-, $H_3S_3^-$ etc. şi condiţiile lor de formare, proprietăţile spectrale sau de altă natură. Volumul recenzat constituie o valoroasă monografie despre compuşii binari ai sulfului cu hidrogenul. Este caracterizat printr-o tratare enciclopedică, exhaustivă care sintetizează un bogat volum de cunoştinţe despre aceşti compuşi.

I. HAIDUC

HORIA PAVEN
VIORICA DOBRESCU

Reologia compozitelor polimerice.

VI. Vîscoelasticitatea liniară a compozitelor hibride de tipul fază-în-fază în fază

C.Z.: 532.13:678.01

Îmbunătățirea semnificativă a proprietăților de deformabilitate a materialelor compozite polimerice se obține prin realizarea de compozite hibride. Materialele de tipul fază-în-fază în fază constituie o clasă interesantă de asemenea materiale, proprietățile compozitului depinzînd, în acest caz, în afară de morfologia și proprietățile componenților, de două fracții de volum caracteristice — fracția de volum a componentului dispers compozit și fracția de volum a componentului dispers inclus în componentul dispers compozit. În această parte din seria consacrată reologiei compozitelor polimerice, se deduc cele patru ecuații reologice fundamentale pentru compozitul de tipul fază-în-fază în fază, cu componenți liniar vîscoelastici, utilizînd metoda operatorilor reologici. De asemenea, sînt date legile fundamentale de amestec pentru modulul de deformabilitate. Pentru evidențierea mai clară a particularităților de manifestare a diferitelor efecte reologice cantitative sau calitative, în cazul comportării liniar vîscoelastice, se stabilește și se discută dependența parametrilor reologici ai compozitului de parametrii reologici ai componenților și fracțiile de volum caracteristice pentru diferite combinații de modele reologice — Hooke, Kelvin-Voigt și Zener.

Significant improvement of deformational properties of polymer composite materials is achieved by developing hybrid composites. Phase-in-phase in phase materials represent an interesting class of such materials, the composite properties depending, in this case, on the morphology and component properties as well as on two characteristic volume fractions — the volume fraction of the dispersed composite component and the volume fraction of the dispersed component included in the composite dispersed component. In this part of the series, the four fundamental rheological equations of phase-in-phase in phase composites with linear viscoelastic components are derived, by using the rheological operators method. Moreover, the corresponding fundamental mixture rules for deformational moduli are given. In order to achieve a better insight into the peculiarities of different quantitative and qualitative rheological effects, in the framework of linear viscoelastic behaviour, the dependences of composite rheological parameters on those of components and characteristic volume fractions corresponding to different combinations of Hooke, Kelvin-Voigt and Zener models are established and discussed.

Существенное улучшение деформационных свойств полимерных композиционных материалов достигается путем получения гибридных композитов. Материалы типа фаза-в-фазе в фазе составляют интересную группу; их свойства зависят, кроме морфологии и свойств компонентов, от двух характерных объемных фракций — объемной фракции дисперсного композитного компонента и объемной фракции дисперсного компонента включенного в дисперсный композитный компоент. В этой части серии работ, посвященных реологии полимерных композитов выводятся четыре основные реологические уравнения для композита типа фаза-в-фазе в фазе с линейно вязкоупругими компонентами с использованием метода реологических операторов. Приводятся также основные законы смеси для модуля деформационности. Наконец, для более четкого выявления особенностей выражения различных качественых или количественных реологических эффектов в случае линейного вязкоупругого поведения устанавливается и обсуждается зависимость реологических параметров композита от реологических параметров компонентов и объемных фракций, характерных для разных комбинаций реологических моделей Гук, Кэльвин-Фоигт и Ценер.

Interesul acordat, într-o primă etapă, compozitelor polimerice binare de tipul fază în fază s-a extins ulterior la așa-numitele compozite hibride, caracterizate prin existența mai multor componenți [1]. În acest context se evidențiază și mai pregnant atît necesitatea aprofundării sistematice a complexelor aspecte fizico-chimice implicate de obținerea acestor

Dr. fiz. HORIA PAVEN, Institutul de Cercetări Chimice — București. Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice — București.
Dr. ing. VIORICA DOBRESCU, ICECHIM — București

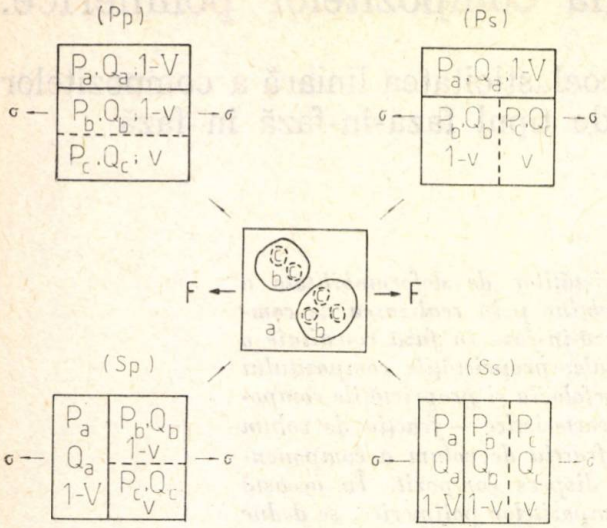


Fig. 1. Compozitul hibrid de tipul fază-în-fază în fază *a//b/c* și modelele reologice fundamentale corespunzătoare — *Pp*, *Ps*, *Sp* și *Ss*.

materiale [2] cît și importanța abordării pe baze reologice a proprietăților lor de deformabilitate [3].

Stabilirea formei concrete a ecuațiilor reologice fundamentale ale compozitelor polimerice binare a contribuit astfel la punerea în evidență a unor interesante efecte reologice [4, 5] și, în același timp, la posibilitatea evaluării consecvente a consecințelor reologice ale diferitelor scheme de modelare — de exemplu, cazul aproximației Takayanagi-Kawai [6].

Un caz interesant de compozit hibrid îl constituie compozitul de tipul fază-în-fază în fază, care este format dintr-o matrice și o fază dispersă, la rîndul său compozită. În această situație posibilitățile de dirijare a proprietăților de deformabilitate sînt mai largi decît în cazul compozitelor de tipul fază în fază. Într-adevăr, compozitele de tipul fază-în-fază în fază, pe lîngă faptul că sînt formate, de regulă, din trei componenți cu proprietăți în general diferite, se mai caracterizează și prin două fracții de volum independente: fracția de volum a fazei disperse *(V)* și fracția de volum a fazei disperse din faza dispersă compozită *(v)*.

Modalitatea concretă de obținere a ecuațiilor reologice fundamentale pentru compozitul hibrid de tipul fază-în-fază în fază cu trei componenți „*a*", „*b*" și „*c*" se bazează, în mod natural, pe folosirea metodei operatorilor reologici, corespunzător diferitelor cazuri de cuplare posibile, figura 1.

După cum rezultă din reprezentarea schematică din figura 1, în matricea „*a*" se află componentul dispers compozit „*b/c*", caracterizat, la rîndul său, prin componentul matrice „*b*" și componentul dispers „*c*" (de fracție de volum *v*). Componentul dispers „*b/c*" (de fracție de volum *V*) formează împreună cu matricea „*a*", compozitul hibrid fază-în-fază în fază *a//b/c*.

Analiza proprietăților reologice ale compozitului hibrid de tipul fază-în-fază se bazează pe utilizarea, în două etape, a ecuațiilor reologice fundamentale ale compozitelor binare. După cum se știe, [4, 5], în cazul compozitului binar *m/d*, format din componenți caracterizați prin ecuațiile reologice:

$$P_m \sigma_m = Q_m \varepsilon_m, \quad P_d \sigma_d = Q_d \varepsilon_d, \tag{1}$$

ecuațiile reologice fundamentale sînt de forma:

$$(P_m P_d)\,\sigma = (v_m P_d Q_m + v_d P_m Q_d)\,\varepsilon \tag{2.1}$$

unde:

$$\sigma = \sigma_p = v_m \sigma_m + v_d \sigma_d, \quad \varepsilon = \varepsilon_p = \varepsilon_m = \varepsilon_d$$

și respectiv:

$$(v_m P_m Q_d + v_d P_d Q_m)\,\sigma = (Q_m Q_d)\,\varepsilon \tag{2.2}$$

unde:

$$\sigma = \sigma_s = \sigma_m = \sigma_d, \quad \varepsilon = \varepsilon_s = v_m \varepsilon_m + v_d \varepsilon_p.$$

Avînd în vedere că pentru compozitul binar fază în fază se obțin două ecuații reologice fundamentale, în cazul compozitului hibrid fază-în-fază în fază rezultă patru ecuații reologice fundamentale. Această consecință exprimă, în esență, faptul că pentru compozitul fază-în-fază în fază există patru moduri distincte de cuplare a modelelor reologice: paralel-paralel (*Pp*), paralel-serie (*Ps*), serie-paralel (*Sp*), și serie-serie (*Ss*), primul indice referindu-se la cuplarea în compozitul hibrid, iar cel de-al doilea indice evidențiază modul de cuplare în componentul dispers compozit.

1. Ecuațiile reologice fundamentale ale compozitelor hibride de tipul fază-în-fază în fază

Principial, metoda de stabilire a ecuațiilor reologice constă în aplicarea succesivă a metodei ecuațiilor reologice fundamentale (2.1), (2.2), mai întîi pentru compozitul *b/c* și apoi în cazul compozitului hibrid propriu-zis *a//b/c*.

Avînd în vedere că ecuațiile reologice corespunzătoare componenților sînt de forma:

$$P_a \sigma_a = Q_a \varepsilon_a, \quad P_b \sigma_b = Q_b \varepsilon_b, \quad P_c \sigma_c = Q_c \varepsilon_c \tag{3}$$

rezultă ecuațiile reologice:

$2p$: $$(P_b P_c)\,\sigma = (v_b P_c Q_b + v_c P_b Q_c)\,\varepsilon \tag{4.1}$$

unde:

$$\sigma = \sigma_p = v_b \sigma_b + v_c \sigma_c, \quad \varepsilon = \varepsilon_p = \varepsilon_b = \varepsilon_c$$

$2s$: $$(v_b P_b Q_c + v_b P_c Q_b)\,\sigma = (Q_b Q_c)\,\varepsilon \tag{4.2}$$

unde:

$$\sigma = \sigma_s = \sigma_b = \sigma_c, \quad \varepsilon = \varepsilon_s = \varepsilon_b = \varepsilon_c$$

$2P$: $$(P_a P_{b/c})\,\sigma = (v_a P_{b/c} Q_a + v_{b/c} P_a Q_{b/c})\,\varepsilon \tag{5.1}$$

unde:

$$\sigma = \sigma_P = v_a \sigma_a + v_{b/c} \sigma_{b/c},$$

$$\varepsilon = \varepsilon_P = \varepsilon_a = \varepsilon_{b/c}$$

$2S$: $$(v_a P_a Q_{b/c} + v_{b/c} P_{b/c} Q_a)\,\sigma = (Q_a Q_{b/c})\,\varepsilon \tag{5.2}$$

unde:

$$\sigma = \sigma_S = \sigma_a = \sigma_{b/c}, \quad \varepsilon = \varepsilon_S = \varepsilon_a = \varepsilon_{b/c}$$

Forma finală a ecuațiilor reologice pentru compozitul hibrid $a//b/c$, exprimînd dependența proprietăților compozitului de proprietățile reologice ale componenților și compoziție ($v_a = V$, $v_b = 1 - v$, $v_c = v$) este, ținînd seama de relațiile (3), (4.1), (4.2), (5.1) și (5.2):

$$(P_a P_b P_c)\,\sigma = [(1 - V) P_b P_c Q_a + (1 - v) V P_a P_c Q_b + v V P_a P_b Q_c]\,\varepsilon \quad (6.1)$$

pentru modul de cuplare „*Pp*";

$$[(1 - v) P_a P_b Q_c + v P_a P_c Q_b]\,\sigma = [(1 - v)(1 - V) P_b Q_a Q_c + v(1 - V) P_c Q_a Q_b + V P_a Q_b Q_c]\,\varepsilon \quad (6.2)$$

pentru modul de cuplare „*Ps*";

$$[(1 - v)(1 - V) P_a P_c Q_b + v(1 - V) P_a P_b Q_c + V P_b P_c Q_a]\,\sigma = [(1 - v) P_c Q_a Q_b + v P_b Q_a Q_c]\,\varepsilon \quad (6.3)$$

pentru modul de cuplare „*Sp*";

$$[(1 - V) P_a Q_b Q_c + (1 - v) V P_b Q_a Q_c + v V P_c Q_a Q_b]\,\sigma = (Q_a Q_b Q_c)\,\varepsilon \quad (6.4)$$

pentru modul de cuplare „*Ss*".

Setul celor patru ecuații reologice fundamentale (6.1)—(6.4) pentru compozitul hibrid fază-în-fază în fază permite evidențierea nemijlocită a unor consecințe interesante în cazul comportării liniar vîscoelastice a componenților. În primul rînd, se remarcă manifestarea specifică a efectului reologic de tipul compozit — componenți, atît sub formă cantitativă cît și sub formă calitativă. Într-adevăr, comparînd ecuațiile reologice (3) ale componenților cu ecuațiile reologice (6.1)—(6.4) pentru compozit se observă că acestea din urmă sînt, în general, mai complexe decît ecuațiile care descriu comportarea reologică a componenților. Această deosebire poate fi de ordin cantitativ și atunci exprimă efectul compozit — componenți de tip cantitativ, respectiv de ordin calitativ și atunci exprimă efectul compozit — componenți de tip calitativ. Pe de altă parte, comparînd între ele ecuațiile reologice (6.1)—(6.4), se remarcă deosebirea reciprocă a acestor ecuații, expresie a manifestării anizotropiei reologice. Din nou, acest efect poate fi de ordin calitativ sau doar de ordin cantitativ. În sfîrșit, trebuie subliniat faptul că în ecuațiile reologice pentru compozitul hibrid fază-în-fază în fază intervin doi parametri caracteristici — fracțiile de volum v și V — în general independenți, ceea ce asigură un mai bun control al proprietăților compozitului.

Pe baza ecuațiilor reologice fundamentale (6.1)—(6.4) se pot stabili direct, ca o consecință, legile fundamentale de amestec pentru modulul de deformabilitate. Într-adevăr, ținînd seama că

$$Q_a/P_a = \mathfrak{M}_a,\ Q_b/P_b = \mathfrak{M}_b \text{ și } Q_c/P_c = \mathfrak{M}_c,$$

unde: $\mathfrak{M}_a$, $\mathfrak{M}_b$ și $\mathfrak{M}_c$

reprezintă modulul de deformabilitate al fiecărui component, legile de amestec pentru modulul de deformabilitate sînt:

$$\mathfrak{M}_{(Pp)} = (1 - V)\,\mathfrak{M}_a + (1 - v)\,V\mathfrak{M}_b + v\,V\mathfrak{M}_c, \quad (7.1)$$

$$\mathfrak{M}_{(Ps)} = [(1 - v)(1 - V)\,\mathfrak{M}_a\,\mathfrak{M}_c + v(1 - V)\,\mathfrak{M}_a\,\mathfrak{M}_b + V\,\mathfrak{M}_b\,\mathfrak{M}_c]/[(1 - v)\,\mathfrak{M}_c + v\,\mathfrak{M}_b], \quad (7.2)$$

$$\mathfrak{M}_{(Sp)} = [1 - v)\,\mathfrak{M}_a\,\mathfrak{M}_b + v\,\mathfrak{M}_a\,\mathfrak{M}_c]/[(1 - v)(1 - V)\,\mathfrak{M}_b + v(1 - V)\,\mathfrak{M}_c + V\mathfrak{M}_a], \quad (7.3)$$

$$\mathfrak{M}_{(Ss)} = \mathfrak{M}_a\,\mathfrak{M}_b\,\mathfrak{M}_c/[(1 - V)\,\mathfrak{M}_b\,\mathfrak{M}_c + (1 - v)\,V\mathfrak{M}_a\,\mathfrak{M}_c + v\,V\mathfrak{M}_a\,\mathfrak{M}_b] \quad (7.4)$$

unde: $\mathfrak{M}_{(Pp)}$, $\mathfrak{M}_{(Ps)}$, $\mathfrak{M}_{(Sp)}$ și $\mathfrak{M}_{(Ss)}$ exprimă modulul de deformabilitate al compozitului corespunzător legii de amestec respective.

În reprezentarea frecvență (ω), temperatură (T), cînd modulul de deformabilitate în cazul comportării liniar vîscoelastice se exprimă prin modulul de elasticitate complex, $M^*(\omega, T) = M'(\omega, T) + iM''(\omega, T)$, M' fiind modulul de elasticitate dinamic, iar M'' — modulul de pierderi mecanice, legile fundamentale de amestec sînt:

$$M^*_{(Pp)}(\omega, T) = (1 - V)\,M^*_a(\omega, T) + (1 - v)\,VM^*_b(\omega, T) + v\,VM^*_c(\omega, T), \quad (8.1)$$

$$M^*_{(Ps)}(\omega, T) = \big[(1 - v)(1 - V)\,M^*_a(\omega, T)\,M^*_c(\omega, T) + v(1 - V)\,M^*_a(\omega, T)\,M^*_b(\omega, T) + VM^*_b(\omega, T)\,M^*_c(\omega, T)\big]/\big[(1 - v)\,M^*_c(\omega, T) + v\,M^*_b(\omega, T)\big], \quad (8.2)$$

$$M^*_{(Sp)}(\omega, T) = \big[(1 - v)\,M^*_a(\omega, T)\,M^*_b(\omega, T) + v\,M^*_a(\omega, T)\,M^*_c(\omega, T)\big]/\big[(1 - v)(1 - V)\,M^*_b(\omega, T) + v(1 - V)\,M^*_c(\omega, T) + VM^*_a(\omega, T)\big], \quad (8.3)$$

$$M^*_{(Ss)}(\omega, T) = M^*_a(\omega, T)\,M^*_b(\omega, T)\,M^*_c(\omega, T)/\big[(1 - V)\,M^*_b(\omega, T)\,M^*_c(\omega, T) + (1 - v)\,VM^*_a(\omega, T)\,M^*_c(\omega, T) + v\,VM^*_a(\omega, T)\,M^*_b(\omega, T)\big]. \quad (8.4)$$

În reprezentarea timp (t), temperatură (T), cînd modulul de deformabilitate în cazul comportării vîscoelastice se exprimă prin modulul de fluaj (sau de relaxare), $M(t, T)$, legile de amestec sînt, în domeniul liniar de forma:

$$M_{(Pp)}(t, T) = (1 - V)\,M_a(t, T) + (1 - v)\,VM_b(t, T) + v\,VM_c(t, T), \quad (9.1)$$

$$M_{(Ps)}(t, T) = [(1 - v)(1 - V)\,M_a(t, T)\,M_c(t, T) + v(1 - V)\,M_a(t, T)\,M_b(t, T) + VM_b(t, T)\,M_c(t, T)]/[(1 - v)\,M_c(t, T) + v\,M_b(t, T)], \quad (9.2)$$

$$M_{(Sp)}(t, T) = [(1 - v)\,M_a(t, T)\,M_b(t, T) + v\,M_a(t, T)\,M_c(t, T)]/[(1 - v)(1 - V)\,M_b(t, T) + v(1 - V)\,M_c(t, T) + VM_a(t, T)], \quad (9.3)$$

$$M_{(Ss)}(t, T) = M_a(t, T)\,M_b(t, T)\,M_c(t, T)/[(1 - V)\,M_b(t, T)\,M_c(t, T) + (1 - v)\,VM_a(t, T)\,M_c(t, T) + v\,VM_a(t, T)\,M_b(t, T)] \quad (9.4)$$

Din punctul de vedere al utilizării practice a legilor fundamentale de amestec, în cazul compozitului hibrid fază-în-fază în fază, trebuie menționat că în timp ce relațiile (9.1)—(9.4) pot fi folosite sub forma

menţionată, în relaţiile (8.1)—(8.4) este necesară separarea părţilor reală (modulul de elasticitate dinamic) şi imaginară (modulul de pierderi mecanice).

2. Consecinţele reologice

Pentru punerea în evidenţă a formei concrete a dependenţei proprietăţilor reologice ale compozitului *a//b/c* de proprietăţile reologice ale componenţilor şi compoziţie este necesar să se specifice modul în care parametrii reologici ai compozitului depind de parametrii reologici ai componenţilor şi compoziţie. În acest scop se utilizează forma generală a ecuaţiilor reologice fundamentale (6.1)—(6.4), iar pentru cei trei componenţi trebuie specificate ecuaţiile reologice corespunzătoare. Limitîndu-ne la cazul compozitelor în stare solidă, se consideră, pentru fiecare din cei trei componenţi modelele particulare de comportare reologică:

— modelul **Hooke** (**H**), definit prin ecuaţia reologică:

$$\sigma = q_{H,0}\,\varepsilon, \tag{10}$$

— modelul Kelvin-Voigt (**KV**), definit prin ecuaţia reologică:

$$\sigma = (q_{KV,0} + q_{KV,1}\,D)\,\varepsilon, \tag{11}$$

— modelul Zener (Z), definit prin ecuaţia reologică:

$$(p_{Z,0} + p_{Z,1}\,D)\,\sigma = (q_{Z,0} + q_{Z,1}\,D)\,\varepsilon \tag{12}$$

Folosirea celor trei modele reologice menţionate, aparţinînd spectrului de comportări liniar vîscoelastice, conduce la obţinerea compozitelor fază-în-fază în fază H//H/H, H//H/KV, H//H/Z, H//KV/KV, H//KV/Z, H//Z/Z; KV//H/H, KV//H/KV, KV//H/Z, KV//KV/KV, KV//KV/Z, KV//Z/Z; Z//H/H, Z//H//KV, Z//H/Z, Z//KV/KV, Z//KV/Z, Z//Z/Z. Ţinînd seama că pentru fiecare compozit există un set de patru ecuaţii reologice fundamentale (*Pp*, *Ps*, *Sp*, *Ss*), ecuaţiile reologice corespunzătoare fiecărui caz în parte, stabilite pe baza ecuaţiilor (6.1)—(6.4), (10)—(12), se succed în ordinea:

— compozitul H//H/H

$$Pp:\ \sigma = \left[(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{H,0} + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(2)}_{H,0} + v\,\mathrm{V}q^{(3)}_{H,0}\right]\varepsilon \tag{13.1}$$

$$Ps:\ \left[(1-v)\,q^{(3)}_{H,0} + v\,q^{(2)}_{H,0}\right]\sigma = \left[(1-v)(1-V)\,q^{(1)}_{H,0}\,q^{(3)}_{H,0} + v(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0} + \mathrm{V}q^{(2)}_{H,0}\,q^{(3)}_{H,0}\right]\varepsilon \tag{13.2}$$

$$Sp:\ \left[(1-v)(1-\mathrm{V})\,q^{(2)}_{H,0} + v(1-\mathrm{V})\,q^{(3)}_{H,0} + \mathrm{V}q^{(1)}_{H,0}\right]\sigma = \left[(1-v)\,q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0} + v\,q^{(1)}_{H,0}\,q^{(3)}_{H,0}\right]\varepsilon \tag{13.3}$$

$$Ss:\ \left[(1-\mathrm{V})\,q^{(2)}_{H,0}\,q^{(3)}_{H,0} + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(1)}_{H,0}\,q^{(3)}_{H,0} + v\,\mathrm{V}q^{(1)}_{H,0}\,q^{(3)}_{H,0}\right]\sigma = \left(q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0}\,q^{(3)}_{H,0}\right)\varepsilon \tag{13.4}$$

— Compozitul H//H/KV

$$Pp:\ \sigma = \left\{\left[(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{H,0} + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(2)}_{H,0} + v\,\mathrm{V}q_{KV,0}\right] + v\,\mathrm{V}q_{KV,1}\,D\right\}\varepsilon \tag{14.1}$$

$$Ps:\ \left\{\left[(1-v)\,q_{KV,0} + vq^{(2)}_{H,0}\right] + (1-v)\,q_{KV,1}\,D\right\}\sigma = \left\{\left[(1-v)(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{H,0}\,q_{KV,0} + v(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0} + \mathrm{V}q^{(2)}_{H,0}\,q_{KV,0}\right] + \left[(1-v)(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{H,0}\,q_{KV,1} + \mathrm{V}q^{(2)}_{H,0}\,q_{KV,1}\right]D\right\}\varepsilon \tag{14.2}$$

$$Sp:\ \left\{\left[(1-v)(1-\mathrm{V})\,q^{(2)}_{H,0} + v(1-\mathrm{V})\,q_{KV,0} + \mathrm{V}q^{(1)}_{H,0}\right] + v(1-\mathrm{V})\,q_{KV,1}\,D\right\}\sigma = \left\{\left[(1-v)\,q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0} + v\,q^{(1)}_{H,0}\,q_{KV,0}\right] + v\,q^{(1)}_{H,0}\,q_{KV,1}\,D\right\}\varepsilon \tag{14.3}$$

$$Ss:\ \left\{\left[(1-V)\,q^{(2)}_{H,0}\,q_{KV,0} + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(1)}_{H,0}\,q_{KV,0} + v\,\mathrm{V}q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0}\right] + \left[(1-\mathrm{V})\,q^{(2)}_{H,0}\,q_{KV,1} + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(1)}_{H,0}\,q_{KV,1}\right]D\right\}\sigma = \left(q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0}\,q_{KV,0} + q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0}\,q_{KV,1}\,D\right)\varepsilon \tag{14.4}$$

— Compozitul H//H/Z

$$Pp:\ \left(p_{Z,0} + p_{Z,1}\,D\right)\sigma = \left\{\left[(1-\mathrm{V})\,p_{Z,0}\,q^{(1)}_{H,0} + (1-v)\,\mathrm{V}p_{Z,0}\,q^{(2)}_{H,0} + v\,\mathrm{V}q_{Z,0}\right] + \left[(1-\mathrm{V})\,p_{Z,1}\,q^{(1)}_{H,0} + (1-v)\,\mathrm{V}p_{Z,1}\,q^{(2)}_{H,0} + v\,\mathrm{V}q_{Z,1}\right]D\right\}\varepsilon \tag{15.1}$$

$$Ps:\ \left\{\left[(1-v)\,q_{Z,0} + vp_{Z,0}\,q^{(2)}_{H,0}\right] + \left[(1-v)\,q_{Z,1} + vp_{Z,1}\,q^{(2)}_{H,0}\right]D\right\}\sigma = \left\{\left[(1-v)(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{H,0}\,q_{Z,0} + v(1-\mathrm{V})\,p_{Z,0}\,q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0} + \mathrm{V}q^{(2)}_{H,0}\,q_{Z,0}\right] + \left[(1-v)(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{H,0}\,q_{Z,1} + v(1-\mathrm{V})\,p_{Z,1}\,q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0} + \mathrm{V}q^{(2)}_{H,0}\,q_{Z,1}\right]D\right\}\varepsilon \tag{15.2}$$

$$Sp:\ \left\{\left[(1-v)(1-\mathrm{V})\,p_{Z,0}\,q^{(2)}_{H,0} + v(1-\mathrm{V})\,q_{Z,0} + \mathrm{V}p_{Z,0}\,q^{(1)}_{H,0}\right] + \left[(1-v)(1-\mathrm{V})\,p_{Z,1}\,q^{(2)}_{H,0} + v(1-\mathrm{V})\,q_{Z,1} + \mathrm{V}p_{Z,1}\,q^{(1)}_{H,0}\right]D\right\}\sigma = \left\{\left[(1-v)\,p_{Z,0}\,q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0} + vq^{(1)}_{H,0}\,q_{Z,0}\right] + \left[(1-v)\,p_{Z,1}\,q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0} + vq^{(1)}_{H,0}\,q_{Z,1}\right]D\right\}\varepsilon \tag{15.3}$$

$$Ss:\ \left\{\left[(1-\mathrm{V})\,q^{(2)}_{H,0}\,q_{Z,0} + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(1)}_{H,0}\,q_{Z,0} + v\,\mathrm{V}p_{Z,0}\,q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0}\right] + \left[(1-\mathrm{V})\,q^{(2)}_{H,0}\,q_{Z,1} + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(1)}_{H,0}\,q_{Z,1} + v\,\mathrm{V}p_{Z,1}\,q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0}\right]D\right\}\sigma = \left(q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0}\,q_{Z,0} + q^{(1)}_{H,0}\,q^{(2)}_{H,0}\,q_{Z,1}\,D\right)\varepsilon \tag{15.4}$$

— Compozitul H//KV/KV

$$Pp:\ \sigma = \left\{\left[(1-\mathrm{V})\,q_{H,0} + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(1)}_{KV,0} + v\,\mathrm{V}q^{(2)}_{KV,0}\right] + \left[(1-v)\,\mathrm{V}q^{(1)}_{KV,1} + v\,\mathrm{V}q^{(2)}_{KV,1}\right]D\right\}\varepsilon \tag{16.1}$$

$$Ps:\ \left\{\left[(1-v)\,q^{(2)}_{KV,0} + vq^{(1)}_{KV,0}\right] + \left[(1-v)\,q^{(2)}_{KV,1} + vq^{(1)}_{KV,1}\right]D\right\}\sigma = \left\{\left[(1-v)(1-\mathrm{V})\,q_{H,0}\,q^{(2)}_{KV,0} + v(1-\mathrm{V})\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{KV,0} + \mathrm{V}q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,0}\right] +$$

$$+\left[(1-v)(1-V)\,q_{H,0}\,q^{(2)}_{KV,1}+v(1-V)\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{KV,1}+\right.$$
$$\left.+V\left(q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,1}+q^{(2)}_{KV,0}\,q^{(1)}_{KV,1}\right)\right]D+$$
$$\left.+Vq^{(1)}_{KV,1}\,q^{(2)}_{KV,1}\,D^2\right\}\varepsilon \qquad (16.2)$$

$$Sp:\left\{\left[(1-v)(1-V)\,q^{(1)}_{KV,0}+v(1-V)\,q^{(2)}_{KV,0}+Vq_{H,0}\right]+\right.$$
$$\left.+\left[(1-v)(1-V)\,q^{(1)}_{KV,1}+v(1-V)\,q^{(2)}_{KV,1}\right]D\right\}\sigma=$$
$$=\left\{\left[(1-v)\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{KV,0}+vq_{H,0}\,q^{(2)}_{KV,0}\right]+\right.$$
$$\left.+\left[(1-v)\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{KV,1}+vq_{H,0}\,q^{(2)}_{KV,1}\right]D\right\}\varepsilon \qquad (16.3)$$

$$Ss:\quad\left\{\left[(1-V)\,q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,0}+(1-v)\,Vq_{H,0}\,q^{(2)}_{KV,0}+\right.\right.$$
$$\left.+v\,Vq_{H,0}\,q^{(1)}_{KV,0}\right]+\left[(1-V)\left(q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,1}+q^{(2)}_{KV,0}\,q^{(1)}_{KV,1}\right)+\right.$$
$$\left.+(1-v)\,Vq_{H,0}\,q^{(2)}_{KV,1}+v\,Vq_{H,0}\,q^{(1)}_{KV,1}\right]D+$$
$$\left.+(1-V)\,q^{(1)}_{KV,1}\,q^{(2)}_{KV,1}\,D^2\right\}\sigma=\left[q_{H,0}\,q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,0}+\right.$$
$$+q_{H,0}\left(q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,1}+q^{(2)}_{KV,0}\,q^{(1)}_{KV,1}\right)D+$$
$$\left.+q_{H,0}\,q^{(1)}_{KV,1}\,q^{(2)}_{KV,1}\,D^2\right]\varepsilon \qquad (16.4)$$

– Compozitul H//KV/Z

$$Pp:\qquad(p_{Z,0}+p_{Z,1}\,D)\,\sigma=\left\{\left[(1-V)\,p_{Z,0}\,q_{H,0}+\right.\right.$$
$$+(1-v)\,Vp_{Z,0}\,q_{KV,0}+v\,Vq_{Z,0}\left.\right]+\left[(1-V)\,p_{Z,1}\,q_{H,0}+\right.$$
$$\left.+(1-v)\,V\left(p_{Z,0}\,q_{KV,1}+p_{Z,1}\,q_{KV,0}\right)+v\,Vq_{Z,1}\right]D+$$
$$\left.+(1-v)\,Vp_{Z,1}\,q_{KV,1}\,D^2\right\}\varepsilon \qquad (17.1)$$

$$Ps:\qquad\left\{\left[(1-v)\,q_{Z,0}+vp_{Z,0}\,q_{KV,0}\right]+\left[(1-v)\,q_{Z,1}+\right.\right.$$
$$\left.+v\left(p_{Z,0}\,q_{KV,1}+p_{Z,1}\,q_{KV,0}\right)\right]D+vp_{Z,1}\,q_{KV,1}\,D^2\Big\}\sigma=$$
$$=\left\{\left[(1-v)(1-V)\,q_{H,0}\,q_{Z,0}+v(1-V)\,p_{Z,0}\,q_{H,0}\,q_{KV,0}+\right.\right.$$
$$+Vq_{KV,0}\,q_{Z,0}\left.\right]+\left[(1-v)(1-V)\,q_{H,0}\,q_{Z,1}+\right.$$
$$\left.+v(1-V)\left(p_{Z,0}\,q_{H,0}\,q_{KV,1}+p_{Z,1}\,q_{H,0}\,q_{KV,0}\right)+\right.$$
$$\left.+V\left(q_{KV,0}\,q_{Z,1}+q_{Z,0}\,q_{KV,1}\right)\right]D+$$
$$\left.+\left[v(1-V)\,p_{Z,1}\,q_{H,0}\,q_{KV,1}+Vq_{Z,1}\,q_{KV,1}\right]D^2\right\}\varepsilon \qquad (17.2)$$

$$Sp:\qquad\left\{\left[(1-v)(1-V)\,p_{Z,O}\,q_{KV,0}+v(1-V)\,q_{Z,0}+\right.\right.$$
$$\left.+Vp_{Z,0}\,q_{H,0}\right]+\left[(1-v)(1-V)\left(p_{Z,0}\,q_{KV,1}+p_{Z,1}\,q_{KV,0}\right)+\right.$$
$$\left.+v(1-V)\,q_{Z,1}+Vp_{Z,1}\,q_{H,0}\right]D+$$
$$\left.+(1-v)(1-V)\,p_{Z,1}\,q_{KV,1}\,D^2\right\}\sigma=$$
$$=\left\{\left[(1-v)\,p_{Z,0}\,q_{H,0}\,q_{KV,0}+vq_{H,0}\,q_{Z,0}\right]+\right.$$
$$+\left[(1-v)\left(p_{Z,0}\,q_{H,0}\,q_{KV,1}+p_{Z,1}\,q_{H,0}\,q_{KV,0}\right)+\right.$$
$$\left.\left.+vq_{H,0}\,q_{Z,1}\right]D+(1-v)\,p_{Z,1}\,q_{H,0}\,q_{KV,1}\,D^2\right\}\varepsilon \qquad (17.3)$$

$$Ss:\qquad\left\{\left[(1-V)\,q_{KV,0}\,q_{Z,0}+(1-v)\,Vq_{H,0}\,q_{Z,0}+\right.\right.$$
$$\left.+v\,Vp_{Z,0}\,q_{H,0}\,q_{KV,0}\right]+\left[(1-V)\left(q_{KV,0}\,q_{Z,1}+\right.\right.$$
$$\left.+q_{Z,0}\,q_{KV,1}\right)+(1-v)\,Vq_{H,0}\,q_{Z,1}+$$
$$\left.+v\,V\left(p_{Z,0}\,q_{H,0}\,q_{KV,1}+p_{Z,1}\,q_{H,0}\,q_{KV,0}\right)\right]D+$$
$$\left.+\left[(1-V)\,q_{KV,1}\,q_{Z,1}+v\,Vp_{Z,1}\,q_{H,0}\,q_{KV,1}\right]D^2\right\}\sigma=$$
$$=\left[q_{H,0}\,q_{KV,0}\,q_{Z,0}+q_{H,0}\left(q_{KV,0}\,q_{Z,1}+q_{Z,0}\,q_{KV,1}\right)D+\right.$$
$$\left.+q_{H,0}\,q_{KV,1}\,q_{Z,1}\,D^2\right]\varepsilon \qquad (17.4)$$

– Compozitul H//Z/Z

$$Pp:\qquad\left[p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,0}+\left(p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,1}+p^{(2)}_{Z,0}\,p^{(1)}_{Z,1}\right)D+\right.$$
$$\left.+p^{(1)}_{Z,1}\,p^{(2)}_{Z,1}\,D^2\right]\sigma=\left\{\left[(1-V)\,p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,0}\,q_{H,0}+\right.\right.$$
$$+(1-v)\,Vp^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,0}+v\,Vp^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,0}\left.\right]+\left[(1-V)\left(p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,1}+\right.\right.$$
$$\left.+p^{(2)}_{Z,0}\,p^{(1)}_{Z,1}\right)q_{H,0}+(1-v)\,V\left(p^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1}+p^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,0}\right)+$$
$$\left.+v\,V\left(p^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,1}+p^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,0}\right)\right]D+\left[(1-V)\,p^{(1)}_{Z,1}\,p^{(2)}_{Z,1}\,q_{H,0}+\right.$$
$$\left.+(1-v)\,Vp^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,1}+vVp^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1}\right]D^2\Big\}\varepsilon \qquad (18.1)$$

$$Ps:\left\{\left[(1-v)\,p^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,0}+vp^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,0}\right]+\left[(1-v)\left(p^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,1}+\right.\right.\right.$$
$$\left.\left.+p^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,0}\right)+v\left(p^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1}+p^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,0}\right)\right]D+$$
$$\left.+\left[(1-v)\,p^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1}+vp^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,1}\right]D^2\right\}\sigma=$$
$$=\left\{\left[(1-v)(1-V)\,p^{(1)}_{Z,0}\,q_{H,0}\,q^{(2)}_{Z,0}+\right.\right.$$
$$+v(1-V)\,p^{(2)}_{Z,0}\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,0}+Vq^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,0}\left.\right]+$$
$$+\left[(1-v)(1-V)\left(p^{(1)}_{Z,0}\,q_{H,0}\,q^{(2)}_{Z,1}+p^{(1)}_{Z,1}\,q_{H,0}\,q^{(2)}_{Z,0}\right)+\right.$$
$$+v(1-V)\left(p^{(2)}_{Z,0}\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,1}+p^{(2)}_{Z,1}\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,0}\right)+$$
$$\left.+V\left(q^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,1}+q^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1}\right)\right]D+$$
$$+\left[(1-v)(1-V)\,p^{(1)}_{Z,1}\,q_{H,0}\,q^{(2)}_{Z,1}+v(1-V)\,p^{(2)}_{Z,1}\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,1}+\right.$$
$$\left.\left.+Vq^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1}\right]D^2\right\}\varepsilon \qquad (18.2)$$

$$Sp:\quad\left\{\left[(1-v)(1-V)\,p^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,0}+v(1-V)\,p^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,0}+\right.\right.$$
$$\left.+Vp^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,0}\,q_{H,O}\right]+\left[(1-v)(1-V)\left(p^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1}+\right.\right.$$
$$\left.+p^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,0}\right)+v(1-V)\left(p^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,1}+p^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,0}\right)+$$
$$\left.+V\left(p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,1}+p^{(2)}_{Z,0}\,p^{(1)}_{Z,1}\right)q_{H,0}\right]D+$$
$$+\left[(1-v)(1-V)\,p^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,1}+v(1-V)\,p^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1}+\right.$$
$$\left.+Vp^{(1)}_{Z,1}\,p^{(2)}_{Z,1}\,q_{H,0}\right]D^2\Big\}\sigma=\left\{\left[(1-v)\,p^{(2)}_{Z,0}\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,0}+\right.\right.$$
$$\left.+vp^{(1)}_{Z,0}\,q_{H,0}\,q^{(2)}_{Z,0}\right]+\left[(1-v)\left(p^{(2)}_{Z,0}\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,1}+\right.\right.$$
$$\left.+p^{(2)}_{Z,1}\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,0}+v\left(p^{(1)}_{Z,0}\,q_{H,0}\,q^{(2)}_{Z,1}+p^{(1)}_{Z,1}\,q_{H,0}\,q^{(2)}_{Z,0}\right)\right]D+$$
$$\left.\left.+\left[(1-v)\,p^{(2)}_{Z,1}\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,1}+vp^{(1)}_{Z,1}\,q_{H,0}\,q^{(2)}_{Z,1}\right]D^2\right]\right\}\varepsilon \qquad (18.3)$$

$$Ss:\qquad\left\{(1-V)\,q^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,0}+(1-v)\,Vp^{(1)}_{Z,0}\,q_{H,0}\,q^{(2)}_{Z,0}+\right.$$
$$\left.+v\,Vp^{(2)}_{Z,0}\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,0}\right]+\left[(1-V)\left(q^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,1}+q^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1}\right)+\right.$$
$$\left.+(1-v)\,V\left(p^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,1}+p^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,0}\right)q_{H,0}+v\,V\left(p^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+p^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,0}\right)q_{H,0}\right]D+\left[(1-V)\,q^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1}+\right.$$
$$\left.+(1-v)\,Vp^{(1)}_{Z,1}\,q_{H,0}\,q^{(2)}_{Z,1}+v\,Vp^{(2)}_{Z,1}\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,1}\right]D^2\Big\}\sigma=$$
$$=\left[q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,0}+q_{H,0}\left(q^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,1}+q^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1}\right)D+\right.$$
$$\left.+q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1}\,D^2\right]\varepsilon \qquad (18.4)$$

Ecuaţiile reologice obţinute, (13)—(18), permit evidenţierea dependenţei parametrilor reologici ai compozitului de parametrii reologici ai componenţilor, fracţiile de volum specifice şi morfologie.

Exceptînd cazul relativ simplu al compozitului format exclusiv din componenți cu comportare liniar elastică H//H/H, (13.1), (13.2), (13.3), (13.4) cînd și compozitul se caracterizează tot printr-o comportare liniar elastică și avem de a face exclusiv cu efecte reologice de tip cantitativ, în toate celelalte cinci cazuri analizate, efectele reologice sînt în general de tip calitativ. Totuși, în anumite situații este posibil ca, pentru cel puțin un mod de cuplare (morfologie) să se înregistreze asemănări reologice de tip calitativ între comportarea compozitului și cea a unuia dintre componenți — (14.1), (15), (16.1).

Efectul reologic compozit — componenți se manifestă așadar, de regulă, sub formă calitativă, ecuația reologică a compozitului, fiind mai complexă decît a componenților — cazurile (14.2), (14.3), (14.4); (16.2), (16.4); (17.1), (17.2), (17.3), (17.4); (18.1), (18.2), (18.3) și (18.4).

În sfîrșit, se poate observa că pentru diferite moduri de cuplare, deci pentru diferite morfologii, rezultă pentru componenții dați, ecuații reologice cantitativ, respectiv calitativ diferite. Astfel, în cazul compozitului H/ /H/KV, ecuațiile reologice sînt calitativ asemănătoare — *Ps* (14.2), *Sp* (14.3) și *Ss* (14.4) — dar calitativ diferite față de modelul *Pp* (14.1) de cuplare.

Pentru compozitul H/ /H/Z ecuațiile reologice sînt calitativ asemănătoare în toate cele patru cazuri — *Pp* (15.1), *Ps* (15.2), *Sp* (15.3) și *Ss* (15.4), în timp ce pentru compozitul H/ /KV/KV complexitatea comportării crește în sensul morfologiilor *Pp* (16.1), *Sp* (16.3) calitativ mai complexă ca *Ps* (16.2), iar în cazul *Ss* (16.4) rezultă o ecuație reologică de complexitate calitativ superioară celor anterioare.

Pentru compozitul H//KV/Z, creșterea complexității calitative a ecuațiilor reologice are loc în sensul morfologiilor *Pp* (17.1), *Ps* (17.2) calitativ asemănătoare cu *Sp* (17.3) și cu *Ss* (17.4).

În sfîrșit, compozitul H//Z/Z se caracterizează prin asemănarea calitativă a ecuațiilor reologice corespunzătoare cazurilor *Pp* (18.1), *Ps* (18.2), *Sp* (18.3) și *Ss* (18.4).

În continuare sînt prezentate diferitele ecuații reologice obținute pentru compozitul hibrid fază-în-fază în fază cu matrice vîscoelastică (KV). Luînd în considerare toate cazurile distincte care se pot obține astfel, rezultă ecuațiile reologice pentru:

— Compozitul KV//H/H

$$Pp:\ \sigma = \{[(1-\mathrm{V})\,q_{\mathrm{KV},0} + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(1)}_{\mathrm{H},0} + v\,\mathrm{V}q^{(2)}_{\mathrm{H},0}] + (1-\mathrm{V})\,q_{\mathrm{KV},1}\,D\}\,\varepsilon \tag{19.1}$$

$$Ps:\ [(1-v)\,q^{(2)}_{\mathrm{H},0} + vq^{(1)}_{\mathrm{H},0}]\,\sigma = \{[(1-v)(1-\mathrm{V})\,q^{(2)}_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},0} + v(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},0} + \mathrm{V}q^{(1)}_{\mathrm{H},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{H},0}] + [(1-v)(1-\mathrm{V})\,q^{(2)}_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},1} + v(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},1}]\,D\}\,\varepsilon \tag{19.2}$$

$$Sp:\ \{[(1-v)(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{\mathrm{H},0} + v(1-\mathrm{V})\,q^{(2)}_{\mathrm{H},0} + \mathrm{V}q_{\mathrm{KV},0}] + \mathrm{V}q_{\mathrm{KV},1}\,D\}\,\sigma = \{[(1-v)\,q^{(1)}_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},0} + vq^{(2)}_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},0}] + [(1-v)\,q^{(1)}_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},1} + q^{(2)}_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},1}]\,D\}\,\varepsilon \tag{19.3}$$

$$Ss:\ \{[(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{\mathrm{H},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{H},0} + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(2)}_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},0} + v\,\mathrm{V}q^{(1)}_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},0}] + [(1-v)\,\mathrm{V}q^{(2)}_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},1} + v\,\mathrm{V}q^{(1)}_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},1}]\,D\}\,\sigma = (q^{(1)}_{\mathrm{H},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},0} + q^{(1)}_{\mathrm{H},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},1}\,D)\,\varepsilon \tag{19.4}$$

— Compozitul KV//H/KV

$$Pp:\ \sigma = [(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},0} + (1-v)\,\mathrm{V}q_{\mathrm{H},0} + v\,\mathrm{V}q^{(2)}_{\mathrm{KV},0}] + [(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},1} + v\,\mathrm{V}q^{(2)}_{\mathrm{KV},1}]\,D\}\,\varepsilon \tag{20.1}$$

$$Ps:\ \{[(1-v)\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},0} + vq_{\mathrm{H},0}] + (1-v)\,q_{\mathrm{KV},1}\,D\}\,\sigma = \{[(1-v)(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},0} + v(1-\mathrm{V})\,q_{\mathrm{H},0}\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},0} + \mathrm{V}q_{\mathrm{H},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},0}] + [(1-v)(1-\mathrm{V})\,(q^{(1)}_{\mathrm{KV},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},1} + q^{(2)}_{\mathrm{KV},0}\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},1}) + v(1-\mathrm{V})\,q_{\mathrm{H},0}\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},1} + \mathrm{V}q_{\mathrm{H},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},1}]\,D + (1-v)(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},1}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},1}\,D^2\}\,\varepsilon \tag{20.2}$$

$$Sp:\ \{[(1-v)(1-\mathrm{V})\,q_{\mathrm{H},0} + v(1-\mathrm{V})\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},0} + \mathrm{V}q^{(1)}_{\mathrm{KV},0}] + [v(1-\mathrm{V})\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},1} + \mathrm{V}q^{(1)}_{\mathrm{KV},1}]\,D\}\,\sigma = \{[(1-v)\,q_{\mathrm{H},0}\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},0} + vq^{(1)}_{\mathrm{KV},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},0}] + [(1-v)\,q_{\mathrm{H},0}\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},1} + v(q^{(1)}_{\mathrm{KV},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},1} + q^{(2)}_{\mathrm{KV},0}\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},1})]\,D + vq^{(1)}_{\mathrm{KV},1}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},1}\,D^2\}\,\varepsilon \tag{20.3}$$

$$Ss:\ \{[(1-\mathrm{V})\,q_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},0} + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(1)}_{\mathrm{KV},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},0} + v\,\mathrm{V}q_{\mathrm{H},0}\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},0}] + [(1-\mathrm{V})\,q_{\mathrm{H},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},1} + (1-v)\,\mathrm{V}(q^{(1)}_{\mathrm{KV},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},1} + q^{(2)}_{\mathrm{KV},0}\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},1}) + v\,\mathrm{V}q_{\mathrm{H},0}\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},1}]\,D + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(1)}_{\mathrm{KV},1}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},1}\,D^2\}\,\sigma = [q_{\mathrm{H},0}\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},0} + q_{\mathrm{H},0}\,(q^{(1)}_{\mathrm{KV},0}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},1} + q^{(2)}_{\mathrm{KV},0}\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},1})\,D + q_{\mathrm{H},0}\,q^{(1)}_{\mathrm{KV},1}\,q^{(2)}_{\mathrm{KV},1}\,D^2]\,\varepsilon \tag{20.4}$$

— Compozitul KV//H/Z

$$Pp:\ (p_{\mathrm{Z},0} + p_{\mathrm{Z},1}\,D)\,\sigma = \{[(1-v)(1-\mathrm{V})\,p_{\mathrm{Z},0}\,q_{\mathrm{KV},0} + (1-v)\,\mathrm{V}p_{\mathrm{Z},0}\,q_{\mathrm{H},0} + v\,\mathrm{V}q_{\mathrm{Z},0}] + [(1-\mathrm{V})\,(p_{\mathrm{Z},0}\,q_{\mathrm{KV},1} + p_{\mathrm{Z},1}\,q_{\mathrm{KV},0}) + (1-v)\,\mathrm{V}p_{\mathrm{Z},1}\,q_{\mathrm{H},0} + v\,\mathrm{V}q_{\mathrm{Z},1}]\,D + (1-\mathrm{V})\,p_{\mathrm{Z},1}\,q_{\mathrm{KV},1}\,D^2\}\,\varepsilon \tag{21.1}$$

$$Ps:\ \{[(1-v)\,q_{\mathrm{Z},0} + vp_{\mathrm{Z},0}\,q_{\mathrm{H},0}] + [(1-v)\,q_{\mathrm{Z},1} + vp_{\mathrm{Z},1}\,q_{\mathrm{H},0}]\,D\}\,\sigma = \{[(1-v)(1-\mathrm{V})\,q_{\mathrm{Z},0}\,q_{\mathrm{KV},0} + v(1-\mathrm{V})\,p_{\mathrm{Z},0}\,q_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},0} + \mathrm{V}q_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{Z},0}] + [(1-v)(1-\mathrm{V})\,(q_{\mathrm{Z},0}\,q_{\mathrm{KV},1} + q_{\mathrm{Z},1}\,q_{\mathrm{KV},0}) + v(1-\mathrm{V})\,(p_{\mathrm{Z},0}\,q_{\mathrm{KV},1} + p_{\mathrm{Z},1}\,q_{\mathrm{KV},0})\,q_{\mathrm{H},0} + \mathrm{V}q_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{Z},1}]\,D + [(1-v)(1-\mathrm{V})\,q_{\mathrm{KV},1}\,q_{\mathrm{Z},1} + (1-\mathrm{V})\,p_{\mathrm{Z},1}\,q_{\mathrm{H},0}\,q_{\mathrm{KV},1}]\,D^2\}\,\varepsilon \tag{21.2}$$

$$Sp:\ \{[(1-v)(1-\mathrm{V})\,p_{\mathrm{Z},0}\,q_{\mathrm{H},0} + v(1-\mathrm{V})\,q_{\mathrm{Z},0} + \mathrm{V}p_{\mathrm{Z},0}\,q_{\mathrm{KV},0}] + [(1-v)(1-\mathrm{V})\,p_{\mathrm{Z},1}\,q_{\mathrm{H},0} + v(1-\mathrm{V})\,q_{\mathrm{Z},1} + \mathrm{V}(p_{\mathrm{Z},0}\,q_{\mathrm{KV},1} + p_{\mathrm{Z},1}\,q_{\mathrm{KV},0})]\,D +$$

$$+ \mathrm{V}p_{Z,1}\, q_{KV,1}\, D^2\} \sigma = \{[(1-v)\, p_{Z,0}\, q_{H,0}\, q_{KV,0} +$$

$$+ vq_{KV,0}\, q_{Z,0}] + [(1-v)\,(p_{Z,0}\, q_{KV,1} + p_{Z,1}\, q_{KV,0})\, q_{H,0} +$$

$$+ v\,(q_{KV,0}\, q_{Z,1} + q_{Z,0}\, q_{KV,1})]\, D +$$

$$+ [(1-v)\, p_{Z,1}\, q_{KV,1}\, q_{H,0} + vq_{KV,1}\, q_{Z,1}]\, D^2\}\, \varepsilon \qquad (21.3)$$

$$Ss: \quad \{[(1-\mathrm{V})\, q_{H,0}\, q_{Z,0} + (1-v)\, \mathrm{V}q_{KV,0}\, q_{Z,0} +$$

$$+ v\, \mathrm{V}p_{Z,0}\, q_{H,0}\, q_{KV,0}] + [(1-\mathrm{V})\, q_{H,0}\, q_{Z,1} +$$

$$+ (1-v)\, \mathrm{V}\,(q_{KV,0}\, q_{Z,1} + q_{Z,0}\, q_{KV,1}) + v\mathrm{V}\,(p_{Z,0}\, q_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,1}\, q_{KV,0})\, q_{H,0}]\, D + [(1-v)\, \mathrm{V}q_{KV,1}\, q_{Z,1} +$$

$$+ v\, \mathrm{V}p_{Z,1}\, q_{H,0}\, q_{KV,1}]\, D^2\}\, \sigma = [q_{H,0}\, q_{KV,0}\, q_{Z,0} +$$

$$+ q_{H,0}\,(q_{KV,0}\, q_{Z,1} + q_{Z,0}\, q_{KV,1})\, D + q_{H,0}\, q_{KV,1}\, q_{Z,1}\, D^2]\, \varepsilon$$

(21.4)

— Compozitul KV//KV/KV

$$Pp: \sigma = \{[(1-\mathrm{V})\, q^{(1)}_{KV,0} + (1-v)\, \mathrm{V}q^{(2)}_{KV,0} + v\, \mathrm{V}q^{(3)}_{KV,0}] +$$

$$+ [(1-\mathrm{V})\, q^{(1)}_{KV,1} + (1-v)\, \mathrm{V}q^{(2)}_{KV,1} + v\, \mathrm{V}q^{(3)}_{KV,1}]\, D\}\, \varepsilon$$

(22.1)

$$Ps: \quad \{[(1-v)\, q^{(3)}_{KV,0} + vq^{(2)}_{KV,0}] + [(1-v)\, q^{(3)}_{KV,1} +$$

$$+ vq^{(2)}_{KV,1}]\, D\} \sigma = \{[(1-v)\,(1-\mathrm{V})\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(3)}_{KV,0} +$$

$$+ v\,(1-\mathrm{V})\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,0} + \mathrm{V}q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(3)}_{KV,0}] +$$

$$+ [(1-v)\,(1-\mathrm{V})\,(q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(3)}_{KV,1} + q^{(3)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1}) +$$

$$+ v\,(1-\mathrm{V})\,(q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,1} + q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1} + \mathrm{V}\,(q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(3)}_{KV,1} +$$

$$+ q^{(3)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,1})]\, D + [(1-v)\,(1-\mathrm{V})\, q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(3)}_{KV,1} +$$

$$+ v\,(1-\mathrm{V})\, q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(2)}_{KV,1} + \mathrm{V}q^{(2)}_{KV,1}\, q^{(3)}_{KV,1}]\, D^2\}\, \varepsilon \qquad (22.2)$$

$$Sp: \{[(1-v)\,(1-\mathrm{V})\, q^{(2)}_{KV,0} + v\,(1-\mathrm{V})\, q^{(3)}_{KV,0} + \mathrm{V}q^{(1)}_{KV,0}] +$$

$$+ [(1-v)\,(1-\mathrm{V})\, q^{(2)}_{KV,1} + v\,(1-\mathrm{V})\, q^{(3)}_{KV,1} +$$

$$+ \mathrm{V}q^{(1)}_{KV,1}]\, D\} \sigma = \{[(1-v)\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,0} + vq^{(1)}_{KV,0}\, q^{(3)}_{KV,0}] +$$

$$+ [(1-v)\,(q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,1} + q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1}) + v\,(q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(3)}_{KV,1} +$$

$$+ q^{(3)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1})]\, D + [(1-v)\, q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(2)}_{KV,1} +$$

$$+ vq^{(1)}_{KV,1}\, q^{(3)}_{KV,1}]\, D^2\}\, \varepsilon \qquad (22.3)$$

$$Ss: \quad \{[(1-\mathrm{V})\, q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(3)}_{KV,0} + (1-v)\, \mathrm{V}q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(3)}_{KV,0} +$$

$$+ v\, \mathrm{V}q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,0}] + [(1-\mathrm{V})\,(q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(3)}_{KV,1} +$$

$$+ q^{(3)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,1}) + (1-v)\, \mathrm{V}\,(q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(3)}_{KV,1} + q^{(3)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1}) +$$

$$+ v\mathrm{V}\,(q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,1} + q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1})]\, D +$$

$$+ [(1-\mathrm{V})\, q^{(2)}_{KV,1}\, q^{(3)}_{KV,1} + (1-v)\, \mathrm{V}q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(3)}_{KV,1} +$$

$$+ v\, \mathrm{V}q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(2)}_{KV,1}]\, D^2\} \sigma = [q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(3)}_{KV,0} +$$

$$+ (q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(3)}_{KV,1} + q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(3)}_{KV,1} +$$

$$+ q^{(3)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,1})\, D + (q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,1}\, q^{(3)}_{KV,1} +$$

$$+ q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(3)}_{KV,1}\, q^{(1)}_{KV,1} + q^{(3)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(2)}_{KV,1})\, D^2 +$$

$$+ q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(2)}_{KV,1}\, q^{(3)}_{KV,1}\, D^3]\, \varepsilon \qquad (22.4)$$

— Compozitul KV//KV/Z

$$Pp: \quad (p_{Z,0} + p_{Z,1}\, D)\, \sigma = \{[(1-v)\,(1-\mathrm{V})\, p_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,0} +$$

$$+ (1-v)\, \mathrm{V}p_{Z,0}\, q^{(2)}_{KV,0} + v\mathrm{V}q_{Z,0}] + [(1-\mathrm{V})\,(p_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,1}\, q^{(1)}_{KV,0}) + (1-v)\, \mathrm{V}\,(p_{Z,0}\, q^{(2)}_{KV,1} + p_{Z,1}\, q^{(2)}_{KV,0}) +$$

$$+ v\mathrm{V}q_{Z,0}\, q_{Z,1}]\, D + [(1-\mathrm{V})\, p_{Z,1}\, q^{(1)}_{KV,1} +$$

$$+ (1-v)\, \mathrm{V}p_{Z,1}\, q^{(2)}_{KV,1}]\, D^2\}\, \varepsilon \qquad (23.1)$$

$$Ps: \quad \{[(1-v)\, q_{Z,0} + vp_{Z,0}\, q^{(2)}_{KV,0}] + [(1-v)\, q_{Z,1} +$$

$$+ v\,(p_{Z,0}\, q^{(2)}_{KV,1} + p_{Z,1}\, q^{(2)}_{KV,0})]\, D + vp_{Z,1}\, q^{(2)}_{KV,1}\, D^2\}\, \sigma =$$

$$= \{[(1-v)\,(1-\mathrm{V})\, q^{(1)}_{KV,0}\, q_{Z,0} +$$

$$+ v\,(1-\mathrm{V})\, p_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,0} + \mathrm{V}q^{(2)}_{KV,0}\, q_{Z,0}] +$$

$$+ [(1-v)\,(1-\mathrm{V})\,(q^{(1)}_{KV,0}\, q_{Z,1} + q_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,1}) +$$

$$+ v\,(1-\mathrm{V})\,(p_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,1} + p_{Z,0}\, q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,1}\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,0}) + \mathrm{V}\,(q^{(2)}_{KV,0}\, q_{Z,1} + q_{Z,0}\, q^{(2)}_{KV,1})]\, D +$$

$$+ [(1-v)\,(1-\mathrm{V})\, q^{(1)}_{KV,1}\, q_{Z,1} +$$

$$+ v\,(1-\mathrm{V})\,(p_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(2)}_{KV,1} + p_{Z,1}\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,1}\, q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1}) + \mathrm{V}q^{(2)}_{KV,1}\, q_{Z,1}]\, D^2\}\, \varepsilon \qquad (23.2)$$

$$Sp: \quad \{[(1-v)\,(1-\mathrm{V})\, p_{Z,0}\, q^{(2)}_{KV,0} + v\,(1-\mathrm{V})\, q_{Z,0} +$$

$$+ \mathrm{V}p_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,0}] + [(1-v)\,(1-\mathrm{V})\,(p_{Z,0}\, q^{(2)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,1}\, q^{(2)}_{KV,0}) + v\,(1-\mathrm{V})\, q_{Z,1} + \mathrm{V}\,(p_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,1}\, q^{(1)}_{KV,0})]\, D + [(1-v)\,(1-\mathrm{V})\, p_{Z,1}\, q^{(2)}_{KV,1} +$$

$$+ \mathrm{V}p_{Z,1}\, q^{(1)}_{KV,1}]\, D^2\}\, \sigma = \{[(1-v)\, p_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,0} +$$

$$+ vq_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,0}] + [(1-v)\,(p_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,0}\, q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,0}) + v\,(q^{(1)}_{KV,0}\, q_{Z,1} +$$

$$+ q_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,1})]\, D + [(1-v)\,(p_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(2)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,1}\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,1} + p_{Z,1}\, q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1}) +$$

$$+ q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(2)}_{KV,1}]\, D^2 + p_{Z,1}\, q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(2)}_{KV,1}\, D^3\}\, \varepsilon \qquad (23.3)$$

$$Ss: \quad \{[(1-\mathrm{V})\, q^{(2)}_{KV,0}\, q_{Z,0} + (1-v)\, \mathrm{V}q^{(1)}_{KV,0}\, q_{Z,0} +$$

$$+ v\mathrm{V}p_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,0}] + [(1-\mathrm{V})\,(q^{(2)}_{KV,0}\, q_{Z,1} + q_{Z,0}\, q^{(2)}_{KV,1}) +$$

$$+ (1-v)\, \mathrm{V}\,(q^{(1)}_{KV,0}\, q_{Z,1} + q_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,1}) +$$

$$+ v\mathrm{V}\,(p_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,1} + p_{Z,0}\, q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,1}\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,0})]\, D + [(1-\mathrm{V})\, q^{(2)}_{KV,1}\, q_{Z,1} +$$

$$+ (1-v)\, \mathrm{V}q^{(1)}_{KV,1}\, q_{Z,1} + v\mathrm{V}\,(p_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(2)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,1}\, q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,1} + p_{Z,1}\, q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1})]\, D^2 +$$

$$+ v\mathrm{V}p_{Z,1}\, q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(2)}_{KV,1}\, D^3\}\, \sigma = [q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,0}\, q_{Z,0} +$$

$$+ (q^{(1)}_{KV,0}\, q_{Z,0}\, q^{(2)}_{KV,1} + q^{(2)}_{KV,0}\, q_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,1} +$$

$$+ q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,0}\, q_{Z,1})\, D + (q^{(1)}_{KV,0}\, q^{(2)}_{KV,1}\, q_{Z,1} +$$

$$+ q^{(2)}_{KV,0}\, q^{(1)}_{KV,1}\, q_{Z,1} + q_{Z,0}\, q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(2)}_{KV,1}\big) D^2 +$$

$$+ q^{(1)}_{KV,1}\, q^{(2)}_{KV,1}\, q_{Z,1}\, D^3\big]\, \varepsilon \qquad (23.4)$$

– Compozitul KV//Z/Z

$$Pp: \quad \big[p^{(1)}_{Z,0}\, p^{(2)}_{Z,0} + \big(p^{(1)}_{Z,0}\, p^{(2)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,0}\, p^{(1)}_{Z,1}\big) D +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,1}\, p^{(2)}_{Z,1}\, D^2\big]\, \sigma = \big\{\big[(1 - V)\, p^{(1)}_{Z,0}\, p^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,0} +$$

$$+ (1 - v)\, V p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0} + v V p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\big] +$$

$$+ \big[(1 - V)\big(p^{(1)}_{Z,0}\, p^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,1} + p^{(1)}_{Z,0}\, p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,0} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,0}\, p^{(1)}_{Z,1}\, q_{KV,0}\big) + (1 - v)\, V\big(p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\big) +$$

$$+ v V\big(p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\big)\big]\, D +$$

$$+ \big[(1 - V)\big(p^{(1)}_{Z,0}\, p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,1} + p^{(2)}_{Z,0}\, p^{(1)}_{Z,1}\, q_{KV,1} +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,1}\, p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,0}\big) + (1 - v)\, V p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,1} + v V p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1}\big]\, D^2\big\}\, \varepsilon \qquad (24.1)$$

$$Ps: \quad \big\{\big[(1 - v)\, p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0} + v p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\big] +$$

$$+ \big[(1 - v)\big(p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\big) + v\big(p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\big)\big]\, D + \big[(1 - v)\, p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,1}\big]\, D^2\big\}\, \sigma =$$

$$= \big\{\big[(1 - v)\,(1 - V)\, p^{(1)}_{Z,0}\, q_{KV,0}\, q^{(2)}_{Z,0} +$$

$$+ v\,(1 - V)\, p^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,0}\, q^{(1)}_{Z,0} + V q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\big] +$$

$$+ \big[(1 - v)\,(1 - V)\big(p^{(1)}_{Z,0}\, q_{KV,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,1} +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,1}\, q_{KV,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\big) + v\,(1 - V)\big(p^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,0}\, q^{(1)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q_{KV,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,0}\, q^{(1)}_{Z,0} + V\big(q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} +$$

$$+ q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1}\big)\big]\, D + \big[(1 - v)\,(1 - V)\big(p^{(1)}_{Z,0}\, q_{KV,1}\, q^{(2)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,1}\, q_{KV,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,1}\big) +$$

$$+ v\,(1 - V)\big(p^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,1}\, q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,0}\, q^{(1)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q_{KV,1}\big) + V q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1}\big]\, D^2 +$$

$$+ \big[(1 - v)\,(1 - V)\, p^{(1)}_{Z,1}\, q_{KV,1}\, q^{(2)}_{Z,1} + v V p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,1}\, q^{(1)}_{Z,1}\big]\, D^3\big\}\, \varepsilon \qquad (24.2)$$

$$Sp: \quad \big[(1 - v)\,(1 - V)\, p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0} + v\,(1 - V)\, p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0} +$$

$$+ V p^{(1)}_{Z,0}\, p^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,0}\big] + \big[(1 - v)\,(1 - V)\big(p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\big) + v\,(1 - V)\big(p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\big) +$$

$$+ V\big(p^{(1)}_{Z,0}\, p^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,1} + p^{(1)}_{Z,0}\, p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,0} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,0}\, p^{(1)}_{Z,1}\, q_{KV,0}\big)\big]\, D + \big[(1 - v)\,(1 - V)\, p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,1} +$$

$$+ v\,(1 - V)\, p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1} + V\big(p^{(1)}_{Z,0}\, p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,1} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,0}\, p^{(1)}_{Z,1}\, q_{KV,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,0}\big)\big]\, D^2 +$$

$$+ V p^{(1)}_{Z,1}\, p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,1}\, D^3\big\}\, \sigma = \big\{\big[(1 - v)\, p^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,0}\, q^{(1)}_{Z,0} +$$

$$+ v p^{(1)}_{Z,0}\, q_{KV,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\big] + \big[(1 - v)\big(p^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,0}\, q^{(1)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\big) + v\big(p^{(1)}_{Z,0}\, q_{KV,0}\, q^{(2)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,0}\big)\big]\, D +$$

$$+ \big[(1 - v)\big(p^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,1}\, q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,0}\, q^{(1)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\big) + v\big(p^{(1)}_{Z,0}\, q_{KV,1}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q_{KV,0}\, q^{(2)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,1}\, q_{KV,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\big)\big]\, D^2 + \big[(1 - v)\, p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,1}\, q^{(1)}_{Z,1} +$$

$$+ v p^{(1)}_{Z,1}\, q_{KV,1}\, q^{(2)}_{Z,1}\big]\, D^3\big\}\, \varepsilon \qquad (24.3)$$

$$Ss: \quad \big\{\big[(1 - V)\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0} + (1 - v)\, V p^{(1)}_{Z,0}\, q_{KV,0}\, q^{(2)}_{Z,0} +$$

$$+ v V p^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\big] + \big[(1 - V)\big(q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1}\big) +$$

$$+ (1 - v)\, V\big(p^{(1)}_{Z,0}\, q_{KV,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,1} +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,1}\, q_{KV,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\big) + v V\big(p^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,0}\, q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q_{KV,1} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\big)\big]\, D + \big[(1 - V)\, q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1} +$$

$$+ (1 - v)\, V\big(p^{(1)}_{Z,0}\, q_{KV,1}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q_{KV,0}\, q^{(2)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,1}\big) + v V\big(p^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,1}\, q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,0}\, q^{(1)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q_{KV,1}\big)\big]\, D^2 + \big[(1 - v)\, V p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,1}\, q^{(2)}_{Z,1} +$$

$$+ v V p^{(2)}_{Z,1}\, q_{KV,1}\, q^{(1)}_{Z,1}\big]\, D^3\big\}\, \sigma = \big[q_{KV,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0} +$$

$$+ \big(q_{KV,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + q_{KV,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1} + q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,1}\big)\, D +$$

$$+ \big(q_{KV,0}\, q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1} + q^{(1)}_{Z,0}\, q_{KV,1}\, q^{(2)}_{Z,1} + q^{(2)}_{Z,0}\, q_{KV,1}\, q^{(1)}_{Z,1}\big)\, D^2 +$$

$$+ q_{KV,1}\, q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1}\, D^3\big]\, \varepsilon \qquad (24.4)$$

În cazul compozitului hibrid de tip fază-în-fază în fază cu matrice vîscoelastică (KV) forma ecuațiilor reologice se complică sensibil în raport cu situația pentru compozitul cu matrice elastică (H), (13)—(18). În același timp se remarcă o sensibilă complicare și în privința dependenței parametrilor reologici ai compozitului de parametrii reologici ai componenților și fracțiile de volum caracteristice v și V.

Se observă, de asemenea, modul specific de manifestare a efectului reologic compozit — componenți, care poate fi atît de tip cantitativ cît și de tip calitativ. Astfel, pentru compozitul KV//H/H, creșterea complexității răspunsului mecanic al compozitului în raport cu cel al fiecărui component în parte are loc în sensul de la *Pp* (19.1) și *Ps* (19.2), calitativ asemănătoare, la *Sp* (19.3) și *Ss* (19.4), din nou calitativ asemănătoare.

Pentru compozitul KV/ /H/KV se observă că ecuația reologică pentru modelul *Pp* (20.1) este cea mai simplă, complexitatea ecuațiilor reologice pentru modelele *Ps* (20.2) și *Sp* (20.3) crescînd calitativ, pentru ca modelul *Ss* (20.4) să se caracterizeze printr-o ecuație reologică și mai complicată din punct de vedere calitativ.

Compozitul KV//H/Z prezintă, la rîndul său modificări interesante ale ecuației reologice în funcție de morfologie (modul de cuplare). Astfel, complicarea calitativă a ecuațiilor reologice are loc în sensul *Pp* (21.1) calitativ asemănătoare cu *Ps* (21.2), apoi *Sp* (21.3) calitativ asemănătoare cu *Ss* (21.4).

În cazul compozitului KV//KV/KV, cînd se consideră că cei trei componenți au o comportare reologică asemănătoare din punct de vedere calitativ, rezultă pentru modelul de cuplare *Pp* (22.1) o ecuație reologică de tipul KV pentru ca, în continuare să se înre-

gistreze creşterea complexităţii răspunsului mecanic în sensul *Ps* (22.2) calitativ asemănător cu *Sp* (22.3) şi apoi *Ss* (22.4), calitativ mai complexă ca cele anterioare.

Compozitul KV//KV/Z se caracterizează după cum rezultă din ecuaţiile prezentate prin efecte reologice de tip calitativ, creşterea complexităţii avînd sensul *Pp* (23.1), *Ps* (23.2), *Sp* (23.3) şi *Ss* (23.4).

În sfîrşit, pentru compozitul KV/Z/Z această creştere a complexităţii din punct de vedere calitativ a ecuaţiilor reologice are loc în sensul — *Pp* (24.1), *Ps* (24.2), *Sp* (24.3) calitativ asemănătoare cu *Ss* (24.4).

În continuare se va analiza ultimul caz — cel al compozitului hibrid cu matrice vîscoelastică descrisă prin modelul de comportare al solidului standard Zener (Z). Rezultă, succesiv, diferite ecuaţii reologice, după cum urmează. Pentru:

— Compozitul Z//H/H

$$Pp: \quad \left(p_{Z,0} + p_{Z,1} D\right)\sigma = \left\{\left[(1 - V)\, q_{Z,0} + (1 - v)\, V p_{Z,0}\, q^{(1)}_{H,0} + v V p_{Z,0}\, q^{(2)}_{H,0}\right] + \left[(1 - V)\, q_{Z,1} + (1 - v)\, V p_{Z,1}\, q^{(1)}_{H,0} + V p_{Z,1}\, q^{(2)}_{H,0}\right] D\right\}\varepsilon \tag{25.1}$$

$$Ps: \left\{\left[(1 - v)\, p_{Z,0}\, q^{(2)}_{H,0} + v p_{Z,0}\, q^{(1)}_{H,0}\right] + \left[(1 - v)\, p_{Z,1}\, q^{(2)}_{H,0} + v p_{Z,1}\, q^{(1)}_{H,0}\right] D\right\}\sigma = \left\{\left[(1 - v)(1 - V)\, q^{(2)}_{H,0}\, q_{Z,0} + v(1 - V)\, q^{(1)}_{H,0}\, q_{Z,0} + V p_{Z,0}\, q^{(1)}_{H,0}\, q^{(2)}_{H,0}\right] + \left[(1 - v)(1 - V)\, q^{(2)}_{H,0}\, q_{Z,1} + v(1 - V)\, q^{(1)}_{H,0}\, q_{Z,1} + V p_{Z,1}\, q^{(1)}_{H,0}\, q^{(2)}_{H,0}\right] D\right\}\varepsilon \tag{25.2}$$

$$Sp: \left\{\left[(1 - v)(1 - V)\, p_{Z,0}\, q^{(1)}_{H,0} + v(1 - V)\, p_{Z,0}\, q^{(2)}_{H,0} + V q_{Z,0}\right] + \left[(1 - v)(1 - V)\, p_{Z,1}\, q_{H,0} + v(1 - V)\, p_{Z,1}\, q^{(2)}_{H,0} + V q_{Z,1}\right] D\right\}\sigma = \left\{\left[(1 - v)\, q_{Z,0}\, q^{(1)}_{H,0} + v q_{Z,0}\, q^{(2)}_{H,0}\right] + \left[(1 - v)\, q^{(1)}_{H,0}\, q_{Z,1} + v q^{(2)}_{H,0}\, q_{Z,1}\right] D\right\}\varepsilon \tag{25.3}$$

$$Ss: \left\{\left[(1 - V)\, p_{Z,0}\, q^{(1)}_{H,0}\, q^{(2)}_{H,0} + (1 - v)\, V q^{(2)}_{H,0} q_{Z,0} + v V q^{(1)}_{H,0}\, q_{Z,0}\right] + \left[(1 - V)\, p_{Z,1}\, q^{(1)}_{H,0}\, q^{(2)}_{H,0} + (1 - v)\, V q^{(2)}_{H,0}\, q_{Z,1} + v V q^{(1)}_{H,0}\, q_{Z,1}\right] D\right\}\sigma = \left(q^{(1)}_{H,0}\, q^{(2)}_{H,0}\, q_{Z,0} + q^{(1)}_{H,0}\, q^{(2)}_{H,0}\, q_{Z,1} D\right)\varepsilon \tag{25.4}$$

— Compozitul Z//H/KV

$$Pp: \quad \left(p_{Z,0} + p_{Z,1} D\right)\sigma = \left\{\left[(1 - V)\, q_{Z,0} + (1 - v)\, V p_{Z,0}\, q_{H,0} + v V p_{Z,0}\, q_{KV,0}\right] + \left[(1 - V)\, q_{Z,1} + (1 - v)\, V p_{Z,1}\, q_{H,0} + v V \left(p_{Z,0}\, q_{KV,1} + p_{Z,1}\, q_{KV,0}\right)\right] D + v V p_{Z,1}\, q_{KV,1} D^2\right\}\varepsilon \tag{26.1}$$

$$Ps: \left\{\left[(1 - v)\, p_{Z,0}\, q_{KV,0} + v p_{Z,0}\, q_{H,0}\right] + \left[(1 - v)\left(p_{Z,0}\, q_{KV,1} + p_{Z,1}\, q_{KV,0}\right) + v p_{Z,1}\, q_{H,0}\right] D\right\}\sigma = \left\{\left[(1 - v)(1 - V)\, q_{KV,0}\, q_{Z,0} + v(1 - V)\, q_{H,0}\, q_{Z0} + V p_{Z,0}\, q_{H,0}\, q_{KV,0}\right] + \left[(1 - v)(1 - V)\left(q_{KV,0}\, q_{Z,1} + q_{Z,0}\, q_{KV,1}\right) + v(1 - V)\, q_{H,0}\, q_{Z,1} + V\left(p_{Z,1}\, q_{KV,0} + p_{Z,0}\, q_{KV,1}\right) q_{H,0}\right] D + \left[(1 - v)(1 - V)\, q_{KV,1}\, q_{Z,1} + V p_{Z,1}\, q_{H,0}\, q_{KV,1}\right] D^2\right\}\varepsilon \tag{26.2}$$

$$Sp: \left\{\left[(1 - v)(1 - V)\, p_{Z,0}\, q_{H,0} + v(1 - V)\, p_{Z,0}\, p_{KV,0} + V q_{Z,0}\right] + \left[(1 - v)(1 - V)\, p_{Z,1}\, q_{H,0} + v(1 - V)\left(p_{Z,0}\, q_{KV,1} + p_{Z,1}\, q_{KV,0}\right) + V q_{Z,1}\right] D + v(1 - V)\, p_{Z,1}\, q_{KV,1} D^2\right\}\sigma = \left\{\left[(1 - v)\, q_{H,0}\, q_{Z,0} + v q_{Z,0}\, q_{KV,0}\right] + \left[(1 - v)\, q_{H,0}\, q_{Z,1} + v\left(q_{KV,0}\, q_{Z,1} + q_{Z,0}\, q_{KV,1}\right)\right] D + v q_{KV,1}\, q_{Z,1} D^2\right\}\varepsilon \tag{26.3}$$

$$Ss: \left\{\left[(1 - V)\, p_{Z,0}\, q_{H,0}\, q_{KV,0} + (1 - v)\, V q_{KV,0}\, q_{Z,0} + v V q_{H,0}\, q_{Z,0}\right] + \left[(1 - V)\left(p_{Z,0}\, q_{KV,1} + p_{Z,1}\, q_{KV,0}\right) q_{H,0} + (1 - v)\, V\left(q_{KV,0}\, q_{Z,1} + q_{Z,0}\, q_{KV,1}\right) + v V q_{H,0}\, q_{Z,1}\right] D + \left[(1 - V)\, p_{Z,1}\, q_{H,0}\, q_{KV,1} + (1 - v)\, V q_{KV,1}\, q_{Z,1}\right] D^2\right\}\sigma = \left[q_{H,0}\, q_{KV,0}\, q_{Z,0} + \left(q_{KV,0}\, q_{Z,1} + q_{Z,0}\, q_{KV,1}\right) q_{H,0} D + q_{KV,1}\, q_{Z,1} D^2\right]\varepsilon \tag{26.4}$$

— Compozitul Z//H/Z

$$Pp: \quad \left[p^{(1)}_{Z,0} p^{(2)}_{Z,0} + \left(p^{(1)}_{Z,0} p^{(2)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,0} p^{(1)}_{Z,1}\right) D + p^{(1)}_{Z,1} p^{(2)}_{Z,1} D^2\right]\sigma = \left\{\left[(1 - V)\, p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0} + (1 - v)\, V p^{(1)}_{Z,0}\, p^{(2)}_{Z,0}\, q_{H,0} + v V p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\right] + \left[(1 - V)\left(p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\right) + (1 - v)\, V\left(p^{(1)}_{Z,0} p^{(2)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,0} p^{(1)}_{Z,1}\right) q_{H,0} + v V\left(p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\right)\right] D + \left[(1 - V)\, p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,1} + (1 - v)\, V p^{(1)}_{Z,1} p^{(2)}_{Z,1}\, q_{H,0} + v V p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1}\right] D^2\right\}\varepsilon \tag{27.1}$$

$$Ps: \left\{\left[(1 - v)\, p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0} + v p^{(1)}_{Z,0} p^{(2)}_{Z,0}\, q_{H,0}\right] + \left[(1 - v)\left(p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\right) + v\left(p^{(1)}_{Z,0} p^{(2)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,0} p^{(1)}_{Z,1}\right) q_{H,0}\right] D + \left[(1 - v)\, p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1} + v p^{(1)}_{Z,1} p^{(2)}_{Z,1}\, q_{H,0}\right] D^2\right\}\sigma = \left\{\left[(1 - v)(1 - V)\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0} + v(1 - V)\, p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q_{H,0} + V p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q_{H,0}\right] + \left[(1 - v)(1 - V)\left(q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1}\right) + v(1 - V)\left(p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\right) + V\left(p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\right)\right] D + \left[(1 - v)(1 - V)\, q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1} + v(1 - V)\, p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,1}\, q_{H,0} + V p^{(1)}_{Z,1}\, q_{H,0}\, q^{(2)}_{Z,1}\right] D^2\right\}\varepsilon \tag{27.2}$$

$$Sp: \left\{\left[(1 - v)(1 - V)\, p^{(1)}_{Z,0} p^{(2)}_{Z,0} + v(1 - V)\, p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0} + V p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\right] + \left[(1 - v)(1 - V)\left(p^{(1)}_{Z,0} p^{(2)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,0} p^{(1)}_{Z,1}\right) + v(1 - V)\left(p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\right) + V\left(p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\right)\right] D + \left[(1 - v)(1 - V)\, p^{(1)}_{Z,1} p^{(2)}_{Z,1} +$$

$$+ v(1-\mathrm{V})\,p^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1} + \mathrm{V}p^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,1}\big]\,D^2\big\}\,\sigma =$$

$$= \big\{\big[(1-v)\,p^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,0} + vq^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,0}\big] + \big[(1-v)\,(p^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,0}) + v\,(q^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,1} + q^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1})\big]\,D +$$

$$+ \big[(1-v)\,p^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,1} + vq^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1}\big]\,D^2\big\}\,\varepsilon \qquad (27.3)$$

Ss: $\big\{\big[(1-\mathrm{V})\,p^{(1)}_{Z,0}\,q_{H,0}\,q^{(2)}_{Z,0} + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,0} +$

$$+ v\mathrm{V}p^{(2)}_{Z,0}\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,0}\big] + \big[(1-\mathrm{V})\,(p^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,0})\,q_{H,0} + (1-v)\,\mathrm{V}\,(q^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,1} + q^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1}) +$$

$$+ v\mathrm{V}\,(p^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,0})\,q_{H,0}\big]\,D +$$

$$+ \big[(1-\mathrm{V})\,p^{(1)}_{Z,1}\,q_{H,0}\,q^{(2)}_{Z,1} + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1} +$$

$$+ v\mathrm{V}p^{(2)}_{Z,1}\,q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,1}\big]\,D^2\big\}\,\sigma = \big[q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,0} +$$

$$+ q_{H,0}\,(q^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,1} + q^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1})\,D + q_{H,0}\,q^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1}\,D^2\big]\,\varepsilon \qquad (27.4)$$

– Compozitul Z//KV/KV

Pp: $(p_{Z,0} + p_{Z,1}\,D)\,\sigma = \big\{\big[(1-\mathrm{V})\,q_{Z,0} +$

$$+ (1-v)\,\mathrm{V}p_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,0} + v\mathrm{V}p_{Z,0}\,q^{(2)}_{KV,0}\big] + \big[(1-\mathrm{V})\,q_{Z,1} +$$

$$+ (1-v)\,\mathrm{V}\,(p_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,1} + p_{Z,1}\,q^{(1)}_{KV,0}) + v\mathrm{V}\,(p_{Z,0}\,q^{(2)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,1}\,q^{(2)}_{KV,0})\big]\,D + \big[(1-v)\,\mathrm{V}p_{Z,1}\,q^{(1)}_{KV,1} +$$

$$+ v\mathrm{V}p_{Z,1}\,q^{(2)}_{KV,1}\big]\,D^2\big\}\,\varepsilon \qquad (28.1)$$

Ps: $\big\{\big[(1-v)\,p_{Z,0}\,q^{(2)}_{KV,0} + vp_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,0}\big] +$

$$+ \big[(1-v)\,(p_{Z,1}\,q^{(2)}_{KV,0} + p_{Z,0}\,q^{(2)}_{KV,0}) + v\,(p_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,1}\,q^{(1)}_{KV,0})\big]\,D + \big[(1-v)\,p_{Z,1}\,q^{(2)}_{KV,1} + vp_{Z,1}\,q^{(1)}_{KV,1}\big]\,D^2\big\}\,\sigma =$$

$$= \big\{\big[(1-v)\,(1-\mathrm{V})\,q_{Z,0}\,q^{(2)}_{KV,0} + v\,(1-\mathrm{V})\,q_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,0} +$$

$$+ \mathrm{V}p_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,0}\big] + \big[(1-v)\,(1-\mathrm{V})\,(q^{(2)}_{KV,0}\,q_{Z,1} +$$

$$+ q_{Z,0}\,q^{(2)}_{KV,1}) + v\,(1-\mathrm{V})\,(q^{(1)}_{KV,0}\,q_{Z,1} + q^{(1)}_{KV,1}\,q_{Z,0}) +$$

$$+ \mathrm{V}\,(p_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,1} + p_{Z,0}\,q^{(2)}_{KV,0}\,q^{(1)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,1}\,q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,0})\big]\,D + \big[(1-v)\,(1-\mathrm{V})\,q^{(2)}_{KV,1}\,q_{Z,1} +$$

$$+ v\,(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{KV,1}\,q_{Z,1} + \mathrm{V}\,(p_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,1}\,q^{(2)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,1}\,q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,0} + p_{Z,1}\,q^{(2)}_{KV,0}\,q^{(1)}_{KV,1})\big]\,D^2 +$$

$$+ \mathrm{V}p_{Z,1}\,q^{(1)}_{KV,1}\,q^{(2)}_{KV,1}\,D^3\big\}\,\varepsilon \qquad (28.2)$$

Sp: $\big\{\big[(1-v)\,(1-\mathrm{V})\,p_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,0} + v\,(1-\mathrm{V})\,p_{Z,0}\,q^{(2)}_{KV,0} +$

$$+ \mathrm{V}q_{Z,0}\big] + \big[(1-v)\,(1-\mathrm{V})\,(p_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,1} + p_{Z,1}\,q^{(1)}_{KV,0}) +$$

$$+ (1-\mathrm{V})\,(p_{Z,0}\,q^{(2)}_{KV,1} + p_{Z,1}\,q^{(2)}_{KV,0}) + \mathrm{V}q_{Z,1}\big]\,D +$$

$$+ \big[(1-v)\,(1-\mathrm{V})\,p_{Z,1}\,q^{(1)}_{KV,1} + v\,(1-\mathrm{V})\,p_{Z,1}\,q^{(2)}_{KV,1}\big]\,D^2\big\}\,\varepsilon =$$

$$= \big\{\big[(1-v)\,q_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,0} + vq_{Z,0}\,q^{(2)}_{KV,0}\big] +$$

$$+ \big[(1-v)\,(q_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,1} + q^{(1)}_{KV,0}\,q_{Z,1}) + v\,(q_{Z,0}\,q^{(2)}_{KV,1} +$$

$$+ q^{(2)}_{KV,0}\,q_{Z,1})\big]\,D + \big[(1-v)\,q_{Z,1}\,q^{(1)}_{KV,1} +$$

$$+ vq_{Z,1}\,q^{(2)}_{KV,1}\big]\,D^2\big\}\,\varepsilon \qquad (28.3)$$

Ss: $\big\{\big[(1-\mathrm{V})\,p_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,0} + (1-v)\,\mathrm{V}q^{(2)}_{KV,0}\,q_{Z,0} +$

$$+ v\mathrm{V}q^{(1)}_{KV,0}\,q_{Z,0}\big] + \big[(1-\mathrm{V})\,(p_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,0}\,q^{(2)}_{KV,0}\,q^{(1)}_{KV,1} + p_{Z,1}\,q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,0}) +$$

$$+ (1-v)\,\mathrm{V}\,(q^{(2)}_{KV,0}\,q_{Z,1} + q_{Z,0}\,q^{(2)}_{KV,1}) + v\mathrm{V}\,(q^{(1)}_{KV,0}\,q_{Z,1} +$$

$$+ q_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,1})\big]\,D + \big[(1-\mathrm{V})\,(p_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,1}\,q^{(2)}_{KV,1} +$$

$$+ p_{Z,1}\,q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,1} + p_{Z,1}\,q^{(2)}_{KV,0}\,q^{(1)}_{KV,1}) +$$

$$+ (1-v)\,\mathrm{V}q^{(2)}_{KV,1}\,q_{Z,1} + v\mathrm{V}q^{(1)}_{KV,1}\,q_{Z,1}\big]\,D^2 +$$

$$+ (1-\mathrm{V})\,p_{Z,1}\,q^{(1)}_{KV,1}\,q^{(2)}_{KV,1}\,D^3\big\}\,\sigma = \big[q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,0}\,q_{Z,0} +$$

$$+ (q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,0}\,q_{Z,1} + q_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,1} +$$

$$+ q_{Z,0}\,q^{(2)}_{KV,0}\,q^{(1)}_{KV,1})\,D + (q^{(1)}_{KV,0}\,q^{(2)}_{KV,1}\,q_{Z,0} +$$

$$+ q^{(2)}_{KV,0}\,q^{(1)}_{KV,1}\,q_{Z,0} + q_{Z,0}\,q^{(1)}_{KV,1}\,q^{(2)}_{KV,1})\,D^2 +$$

$$+ q^{(1)}_{KV,1}\,q^{(2)}_{KV,1}\,q_{Z,1}\,D^3\big]\,\varepsilon$$

– Compozitul Z//KV/Z

Pp: $\big[p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,0} + (p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,0}\,p^{(1)}_{Z,1})\,D +$

$$+ p^{(1)}_{Z,1}\,p^{(2)}_{Z,1}\,D^2\big]\,\sigma = \big\{\big[(1-\mathrm{V})\,p^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,0} +$$

$$+ (1-v)\,\mathrm{V}p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,0}\,q_{KV,0} + v\mathrm{V}p^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,0}\big] +$$

$$+ \big[(1-\mathrm{V})\,(p^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,0}) +$$

$$+ (1-v)\,\mathrm{V}\,(p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,0}\,q_{KV,1} + p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,1}\,q_{KV,0} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,0}\,p^{(1)}_{Z,1}\,q_{KV,0})\big]\,D + \big[(1-\mathrm{V})\,p^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,1} +$$

$$+ (1-v)\,\mathrm{V}\,(p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,1}\,q_{KV,1} + p^{(2)}_{Z,0}\,p^{(1)}_{Z,1}\,q_{KV,1} +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,1}\,p^{(2)}_{Z,1}\,q_{KV,0}) + v\mathrm{V}p^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1}\big]\,D^2 +$$

$$+ (1-v)\,\mathrm{V}p^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1}\,D^3\big\}\,\varepsilon \qquad (29.1)$$

Ps: $\big\{\big[(1-v)\,p^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,0} + vp^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,0}\,q_{KV,0}\big] +$

$$+ \big[(1-v)\,(p^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,0}) + v\,(p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,0}\,q_{KV,1} +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,1}\,q_{KV,0} + p^{(2)}_{Z,0}\,p^{(1)}_{Z,1}\,q_{KV,0})\big]\,D +$$

$$+ \big[(1-v)\,p^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1} + v\,(p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,1}\,q_{KV,1} + p^{(2)}_{Z,0}\,p^{(1)}_{Z,1}\,q_{KV,1} +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,1}\,p^{(2)}_{Z,1}\,q_{KV,0})\big]\,D^2 + vp^{(1)}_{Z,0}\,p^{(1)}_{Z,1}\,p^{(2)}_{Z,1}\,q_{KV,1}\,D^3\big\}\,\sigma =$$

$$= \big\{\big[(1-v)\,(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,0} + v\,(1-\mathrm{V})\,p^{(2)}_{Z,0}\,q_{KV,0}\,q^{(1)}_{Z,0} +$$

$$+ \mathrm{V}p^{(1)}_{Z,0}\,q_{KV,0}\,q^{(2)}_{Z,0}\big] + \big[(1-v)\,(1-\mathrm{V})\,(q^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,1} +$$

$$+ q^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1}) + v\,(1-\mathrm{V})\,(p^{(2)}_{Z,0}\,q_{KV,0}\,q^{(1)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,1}\,q_{KV,0}\,q^{(1)}_{Z,0} + p^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,0}\,q_{KV,1}) + \mathrm{V}\,(p^{(1)}_{Z,0}\,q_{KV,0}\,q^{(2)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,0}\,q_{KV,1}\,q^{(2)}_{Z,0} + p^{(1)}_{Z,1}\,q_{KV,0}\,q^{(2)}_{Z,0})\big]\,D +$$

$$+ \big[(1-v)\,(1-\mathrm{V})\,q^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1} + v\,(1-\mathrm{V})\,(p^{(2)}_{Z,0}\,q_{KV,1}\,q^{(1)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,0}\,q_{KV,1} + p^{(2)}_{Z,1}\,q_{KV,0}\,q^{(1)}_{Z,1}) + \mathrm{V}\,(p^{(1)}_{Z,0}\,q_{KV,0}\,q^{(2)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,1}\,q_{KV,0}\,q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,0}\,q_{KV,1})\big]\,D^2 +$$

$$+ \big[v\,(1-\mathrm{V})\,p^{(2)}_{Z,1}\,q_{KV,1}\,q^{(1)}_{Z,1} + \mathrm{V}p^{(1)}_{Z,1}\,q_{KV,1}\,q^{(2)}_{Z,1}\big]\,D^3\big\}\,\varepsilon \qquad (29.2)$$

$$Sp: \{[(1-v)(1-V)p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,0}q_{KV,0} + v(1-V)p^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0} +$$
$$+ Vp^{(2)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,0}] + [(1-v)(1-V)(p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,0}p_{KV,1} +$$
$$+ p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,1}q_{KV,0} + p^{(2)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}q_{KV,0}) + v(1-V)(p^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0}) + V(p^{(2)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,0} + p^{(2)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,0})]D +$$
$$+ [(1-v)(1-V)(p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,1}q_{KV,1} + p^{(2)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}q_{KV,1} +$$
$$+ p^{(1)}_{Z,1}p^{(2)}_{Z,1}q_{KV,0}) + v(1-V)p^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1} + Vp^{(2)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,1}]D^2 +$$
$$+ (1-v)(1-V)p^{(1)}_{Z,1}p^{(2)}_{Z,1}q_{KV,1}D^3\}\sigma =$$
$$= \{[(1-v)p^{(2)}_{Z,0}q_{KV,0}q^{(1)}_{Z,0} + vq^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0}] +$$
$$+ [(1-v)(p^{(2)}_{Z,0}q_{KV,0}q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,0}q_{KV,1} +$$
$$+ p^{(2)}_{Z,1}q_{KV,0}q^{(1)}_{Z,0}) + (q^{(1)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,1} + q^{(2)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,1})]D +$$
$$+ [(1-v)(p^{(2)}_{Z,0}q_{KV,1}q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}q_{KV,0}q^{(1)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(2)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,0}q_{KV,1}) + q^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1}]D^2 +$$
$$+ (1-v)p^{(2)}_{Z,1}q_{KV,1}q^{(1)}_{Z,1}D^3\} \qquad (29.3)$$

$$Ss: \{[(1-V)p^{(1)}_{Z,0}q_{KV,0}q^{(2)}_{Z,0} + (1-v)Vq^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0} +$$
$$+ vVp^{(2)}_{Z,0}q_{KV,0}q^{(1)}_{Z,0}] + [(1-V)(p^{(1)}_{Z,0}q_{KV,0}q^{(2)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0}q_{KV,1} + p^{(1)}_{Z,1}q_{KV,0}q^{(2)}_{Z,0}) + (1-v)V(q^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,1} +$$
$$+ q^{(2)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,1}) + vV(p^{(2)}_{Z,0}q_{KV,0}q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,0}q_{KV,1} +$$
$$+ p^{(2)}_{Z,1}q_{KV,0}q^{(1)}_{Z,0})]D + [(1-V)(p^{(1)}_{Z,0}q_{KV,1}q^{(2)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(1)}_{Z,1}q_{KV,0}q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0}q_{KV,1}) +$$
$$+ (1-v)Vq^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1} + vV(p^{(2)}_{Z,0}q_{KV,1}q^{(1)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(2)}_{Z,1}q_{KV,0}q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}q_{Z,0}q_{KV,1})]D^2 +$$
$$+ [(1-V)p^{(1)}_{Z,1}q_{KV,1}q^{(2)}_{Z,1} + vVp^{(2)}_{Z,1}q_{KV,1}q^{(1)}_{Z,1}]D^3\}\sigma =$$
$$= [q_{KV,0}q^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0} + (q_{KV,0}q^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,1} + q_{KV,0}p^{(2)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,1} +$$
$$+ q^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0}q_{KV,1})D + (q_{KV,0}q^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1} + q^{(1)}_{Z,0}q_{KV,1}q^{(2)}_{Z,1} +$$
$$+ q^{(2)}_{Z,0}q_{KV,1}q^{(1)}_{Z,1})D^2 + q_{KV,1}q^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1}D^3]\varepsilon \qquad (29.4)$$

Compozitul Z//Z/Z

$$Pp: [p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,0} + (p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(3)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,1})D + (p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,1}p^{(3)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,1}p^{(1)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(3)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}p^{(2)}_{Z,1})D^2 + p^{(1)}_{Z,1}p^{(2)}_{Z,1}p^{(3)}_{Z,1}D^3]\sigma =$$
$$= \{[(1-V)p^{(2)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,0} + (1-v)Vp^{(1)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0} +$$
$$+ vVp^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,0}] + [(1-V)(p^{(2)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(2)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,0} + p^{(3)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,0}) +$$
$$+ (1-v)V(p^{(1)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0} + p^{(3)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0}) +$$
$$+ vV(p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,0} + p^{(2)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,0})]D +$$
$$+ [(1-V)(p^{(2)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,1} + p^{(3)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}p^{(3)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,0}) +$$
$$+ (1-v)V(p^{(1)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1} + p^{(3)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}p^{(3)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0}) +$$
$$+ vV(p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}p^{(2)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,0})]D^2 +$$
$$+ [(1-V)p^{(2)}_{Z,1}p^{(3)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,1} + (1-v)Vp^{(1)}_{Z,1}p^{(3)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1} +$$
$$+ vVp^{(1)}_{Z,1}p^{(2)}_{Z,1}p^{(3)}_{Z,1}]D^3\}\varepsilon \qquad (30.1)$$

$$Ps: \{[(1-v)p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,0} + vp^{(1)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0}] +$$
$$+ [(1-v)(p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,0} + p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(2)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,0} + v(p^{(1)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0} +$$
$$+ p^{(3)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0})]D + [(1-v)(p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(2)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}p^{(2)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,0}) + v(p^{(1)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(3)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}p^{(3)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0})]D^2 +$$
$$+ [(1-v)p^{(1)}_{Z,1}p^{(2)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,1} + vp^{(1)}_{Z,1}p^{(3)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1}]D^3\}\sigma =$$
$$= \{[(1-v)(1-V)p^{(2)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,0} + v(1-V)p^{(3)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0} +$$
$$+ Vp^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,1}] + [(1-v)(1-V)(p^{(2)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(2)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,0}) + v(1-V)(p^{(3)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(3)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,1} + p^{(3)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0}) + V(p^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(1)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,0})]D +$$
$$+ [(1-v)(1-V)p^{(3)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(2)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,1}) + v(1-V)(p^{(3)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1} + p^{(3)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(3)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,1}) + V(p^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(1)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,1})]D^2 + [(1-v)(1-V)p^{(2)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,1} +$$
$$+ v(1-V)p^{(3)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1} + Vp^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,1}]D^3\}\varepsilon \qquad (30.2)$$

$$Sp: \{[(1-v)(1-V)p^{(1)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0} +$$
$$+ v(1-V) + p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,0} + Vp^{(2)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,0}] +$$
$$+ [(1-v)(1-V)(p^{(1)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0} +$$
$$+ p^{(3)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0} + v(1-V)(p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,0}q^{(3)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,0} +$$
$$+ p^{(2)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,0} + V(p^{(2)}_{Z,1}p^{(3)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,0} + p^{(2)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,0} +$$
$$+ p^{(3)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,0})]D + [(1-v)(1-V)(p^{(1)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(3)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}p^{(3)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0}) + v(1-V)(p^{(1)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(2)}_{Z,0}p^{(1)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}p^{(2)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,0}) + V(p^{(2)}_{Z,0}p^{(3)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,1} +$$
$$+ p^{(3)}_{Z,0}p^{(2)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}p^{(3)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,0})]D^2 +$$
$$+ [(1-v)(1-V)p^{(1)}_{Z,1}p^{(3)}_{Z,1} + v(1-V)p^{(1)}_{Z,1}p^{(2)}_{Z,1}q^{(3)}_{Z,1} +$$

$$+ \mathrm{V}\, p^{(2)}_{Z,1}\, p^{(3)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,1}\big]\, D^3\Big\}\sigma = \Big\{\big[(1-v)\, p^{(3)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}$$

$$+ v p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,0}\big] + \big[(1-v)\big(p^{(3)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(3)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z\,0}\, q^{(1)}_{Z.1} + p^{(3)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\big) + v\,\big(p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,0}\big)\big]\, D +$$

$$+ \big[(1-v)\,\big(p^{(3)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(3)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(3)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1}\big) +$$

$$+ v\,\big(p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(3)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(3)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1}\big)\big] D^2 +$$

$$+ \big[(1-v)\, p^{(3)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1} + v p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(3)}_{Z,1}\big]\, D^3\Big\}\,\varepsilon \qquad (30.3)$$

Ss:
$$\Big\{\big[(1-\mathrm{V})\, p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,0} + (1-v)\,\mathrm{V}\, p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,0} +$$

$$+ v\,\mathrm{V}\, p^{(3)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\big] + \big[(1-\mathrm{V})\,\big(p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,0}\big) + (1-v)\,\mathrm{V}\,\big(p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,0}\big) + \mathrm{V}\,\big(p^{(3)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} +$$

$$+ p^{(3)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1} + p^{(3)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\big)\big]\, D +$$

$$+ \big[(1-\mathrm{V})\big(p^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1}\, q^{(3)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(3)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1}\big) +$$

$$+ (1-v)\mathrm{V}\big(p^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(3)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(3)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1}\big) +$$

$$+ v\,\mathrm{V}\,\big(p^{(3)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(3)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1} + p^{(3)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1}\big)\big]\, D^2 +$$

$$+ \big[(1-\mathrm{V})\, p^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1}\, q^{(3)}_{Z,1} + (1-v)\,\mathrm{V}\, p^{(2)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(3)}_{Z,1} +$$

$$v\,\mathrm{V}\, p^{(3)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1}\big]\, D^3\Big\}\sigma = \big[q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,0} + \big(q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,1} +$$

$$+ q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1} + q^{(3)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1}\big)\, D + \big(q^{(1)}_{Z,0}\, q^{(2)}_{Z,1}\, q^{(3)}_{Z,1} +$$

$$+ q^{(2)}_{Z,0}\, q^{(3)}_{Z,1}\, q^{(1)}_{Z,1} + q^{(3)}_{Z,0}\, q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1}\big)\, D^2 + q^{(1)}_{Z,1}\, q^{(2)}_{Z,1}\, q^{(3)}_{Z,1}\, D^3\big]\,\varepsilon$$

(30.4)

Ecuaţiile reologice (25.1)—(30.4) obţinute mai sus pentru compozitul hibrid cu matrice vîscoelastică (Z) pun în evidenţă, cu claritate, modul de complicare sensibilă atît a ecuaţiilor reologice în sine, cît şi a dependenţei parametrilor reologici ai compozitului de parametrii reologici ai componenţilor, fracţiile de volum caracteristice şi morfologie, astfel încît efectul reologic compozit — componenţi care se manifestă atît sub formă cantitativă cît şi calitativă se caracterizează printr-un grad de complexitate sensibil superior cazurilor precedente.

Pentru compozitul Z//H/H se obţin ecuaţii reologice calitativ asemănătoare, de tip Zener, (25.1)—(25.4).

Compozitul Z//H/KV prezintă o creştere a complexităţii efectului reologic compozit — componenţi în sensul *Pp* (26.1) calitativ asemănător cu *Ps* (26.2), şi respectiv *Sp* (26.3) calitativ asemănător cu *Ss* (26.4).

În cazul compozitului Z//H/Z se obţin ecuaţii reologice asemănătoare din punct de vedere calitativ (27.1)—(27.4).

Compozitul Z//KV/KV se caracterizează prin creşterea complexităţii răspunsului reologic în sensul *Pp* (28.1), apoi *Sp* (28.3), *Ps* (28.2) şi, în sfîrşit, *Ss* (28.4).

În cazul compozitului Z//KV/Z se evidenţiază efecte compozit — componenţi de tip calitativ. Astfel, complexitatea comportării reologice creşte de la *Pp* (29.1) la *Ps* (29.2), *Sp* (29.3) şi *Ss* (29.4), ultimele trei tipuri fiind calitativ asemănătoare.

În sfîrşit, compozitul Z//Z/Z caracterizat prin componenţi avînd comportări reologice asemănătoare din punct de vedere calitativ, va prezenta efectul compozit — componenţi de tip calitativ. Comparînd, pe de altă parte, ecuaţiile reologice corespunzătoare diferitelor moduri de cuplare (morfologii), se observă, în acest caz, asemănări calitative, dar dependenţa parametrilor reologici ai compozitului de parametrii reologici ai componenţilor şi compoziţie diferă sensibil.

Ecuaţiile reologice obţinute pentru diferitele combinaţii posibile de comportări mecanice ale celor trei componenţi în compozitul hibrid de tipul fază-în-fază în fază, reflectă în mod convingător multitudinea de răspunsuri mecanice posibile ale compozitului respectiv.

De asemenea, se remarcă faptul că existenţa a patru legi fundamentale de amestec evidenţiază, chiar şi pentru cazul limită, relativ simplu, al comportării elastice, dependenţa sensibilă a răspunsului de deformabilitate de morfologie.

În sfîrşit, trebuie menţionat că posibilitatea concretă a exprimării explicite a ecuaţiilor reologice ale compozitului, astfel încît să apară în mod clar forma dependenţei parametrilor reologici de cei ai componenţilor, de compoziţie şi morfologie, subliniază, utilitatea practică a analizei pe baze reologice a proprietăţilor de deformabilitate ale compozitelor polimerice.

Bibliografie

1. DOBRESCU, V., PAVEN H., Rev. Chim., **30**, nr. 10, 1979, p. 959.
2. DOBRESCU, V., Rev. Chim., **30**, nr. 11, 1979, p. 1065.
3. PAVEN, H., DOBRESCU, V., Rev. Chim., **32**, nr. 5, 1981, p. 423.
4. PAVEN, H., DOBRESCU, V., Polymer Bull., **2**, nr. 7, 1980, p. 727.
5. PAVEN, H., DOBRESCU, V., Rev. Chim., **32**, nr. 6, 1981, p. 530.
6. PAVEN, H., DOBRESCU, V., Rev. Chim., **34**, nr. 9, 1983, p. 777.
7. PAVEN H., DOBRESCU, V. ,,Rheology Applications'', ASTARITA G., MARRUCCI, G., NICOLAIS, L., (eds), vol. III, Plenum Press, New York, 1980, p. 229.

CORNELIA BALABAN
GHEORGHIȚA JINESCU

Experiment factorial pentru studiul unor procese și procedee specifice ingineriei chimice

C.Z.: 66:517

În lucrare, se arată posibilitatea organizării cercetării unui proces sau procedeu, prin utilizarea experimentului factorial. Această metodă de proiectare a experiențelor permite stabilirea numărului de experiențe și a condițiilor lor de realizare, pentru obținerea rezultatului urmărit, cu un efort minim, evitîndu-se irosirea efortului de acumulare a unor date din experiențe greșit planificate sau nerelevante. Metoda, cu largi aplicații în tehnologia chimică, poate fi utilizată și în studiul unor procedee și procese specifice ingineriei chimice, permițînd obținerea de relații cantitative, între variabilele procesului.

The possibility of organizing the investigation of a process or procedure by using the factorial experiment is presented. This method of experiments design allows the establishing of the number of experiments and of their developing conditions with a view to obtain the desired result with a minimum effort, by avoiding the waisting of the effort of data accumulation from wrongly planned or irrelevant experiences. The method has large applications in the chemical technology and can be used in the study of several processes and procedures specific of the chemical engineering, leading to the obtaining of quantitative relations between the variables of the process.

В работе излагается возможность организации исследования процессов или способов с применением факториального эксперимента. Этот метод проектирования экспериментов позволяет определять число экспериментов и условия их реализации с целью получения желаемого результата с минмальными усилиями. Избегаются таким образом расходы на накопление данных неправильно запланированных экспериментов. Метод имеет широкое применение в химической технологии и может быть также использован при изучении некоторых способов и процессов, специфических для химической инженерии, позволяя получить количественные отношения между переменными процесса.

Cercetarea ocupă un loc central în știință. Problema este de a face rentabilă cercetarea științifică. Chimia și ingineria chimică sînt prin excelență domenii care se bazează pe experimentare pentru rezolvarea problemelor lor specifice.

Cercetarea în domeniul chimiei și ingineriei chimice trebuie să aibă la bază premisele:

— inițierea de cercetări originale care să ducă la obținerea de produse și procedee rentabile;

— rezolvarea problemelor să fie făcută rapid și economic.

Unul dintre mijloacele de a mări eficiența cercetării științifice constă în utilizarea metodelor matematice atît pentru stabilirea numărului de experiențe și a valorilor discrete a variabilelor procesului la care urmează să se realizeze experimentele precum și pentru interpretarea datelor experimentale.

Dr. ing. CORNELIA BALABAN și prof. dr. ing. GHEORGHIȚA JINESCU
Institutul Politehnic — București, Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

Procesele din industria chimică nu sînt aleatoare, sînt reproductibile dar nu li se cunosc condițiile de desfășurare. Pentru proiectarea și conducerea proceselor este deci necesar să se cunoască relații cantitative (modele matematice) de forma:

$$y = f(x_i)$$

unde: $x_i = x_1, x_2 \ldots x_k$ reprezintă numărul k de factori (variabile independente cunoscute sau necunoscute de cercetător) care influențează procesul: y — răspunsul sau parametrul de optimizat, (variabila dependentă a procesului cercetat).

Succesul unei cercetări depinde de cît de bine au fost aleși factorii, (este de preferat să se aleagă mai mulți factori decît să fie omis un factor important). Scopul experimentării este de a determina valorile factorilor care duc la un extrem al parametrului de optimizat, semnificativ din punct de vedere tehnic sau economic.

În industria chimică problemele care trebuie rezolvate prin cercetare sînt diverse; cele mai des întîlnite sînt: determinarea condițiilor optime de operare; verificarea unei ipoteze (mecanism, structură etc); obținerea randamentului maxim, obținerea unei purități dorite, cost minim etc.

Pentru a se putea obține dintr-o cercetare informații asupra factorilor semnificativi ai procesului, ai domeniului lor de determinare precum și modelul matematic al procesului este necesară o investigație sistematică, eficientă și economică.

Un precursor al cercetării sistematice mult răspîndit și în prezent este „experimentul monofactorial" care constă în variația succesivă a cîte unui factor din cei care se consideră că pot influența procesul și observarea răspunsului la diferite nivele de valori ale factorilor. Metoda are avantajul că permite selectarea factorilor semnificativi ai procesului dar cere un efort mare de cercetare și în plus nu duce la identificarea optimului global din cauza interacțiunilor care pot exista între factori. Interacțiunile pot fi multiple și este necesar ca experiențele să fie realizate după un anumit plan pentru a putea fi descoperite.

Cercetarea experimentală pe baza unui plan de experiențe, obținut prin procedee statistice, permite determinarea influenței cantitative asupra parametrului de optimizat, atît a fiecărui factor în parte cît și a interacțiunilor dintre aceștia. Un experiment proiectat după metode statistice presupune varierea simultană după un algoritm al procesului, a tuturor factorilor care se consideră că influențează procesul. Experimentul programat statistic, denumit „experiment factorial", permite selectarea numărului de experiențe și a condițiilor lor de realizare într-o măsură esențială și suficientă pentru a se răspunde problemei cercetate cu o precizie cerută.

Ideea programării statistice a experiențelor aparține lui R. Fisher care a utilizat inițial un plan de experiențe organizat după metoda patratelor latine, [1]. În ultimele decenii experimentarea după un plan de experiențe factorial s-a extins rapid, fapt ilustrat și de lucrările apărute în acest domeniu [2—6].

Pentru un experiment factorial numărul N de experiențe este dat de relația:

$$N = p^k \qquad (1)$$

unde p reprezintă numărul nivelelor factorilor, iar k numărul factorilor care se consideră că influențează procesul. Se pot executa programe factoriale întregi, care cuprind un număr de experiențe egal cu numărul tuturor combinațiilor p^k și programe factoriale fracționate, în care se realizează numai o parte din numărul de experiențe dat de relația (1).

Experimentarea după un program factorial fracționat este recomandată chiar și în cazul în care în final se urmărește realizarea tuturor experiențelor prevăzute în programul factorial întreg. Realizarea secvențială a programului de experiențe permite evitarea erorilor provenite din alegerea greșită a factorilor, a erorilor lor de experimentare sau din alte cauze.

Programele factoriale întregi și fracționate se deosebesc între ele prin numărul nivelelor factorilor ($p \geqslant 2$). Dintre tipurile de experimente factoriale, experimentul care realizează experiențe la două nivele ale factorilor, are o aplicație largă în cercetarea proceselor și procedeelor specifice industriei chimice [4].

Matricea de experimentare și modelul matematic

Forma generală a matricei de experimentare pentru un experiment factorial la două nivele ale factorilor organizat în jurul unui punct convenabil ales este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

Exp.	Factori (variabile independente)				Variabila dependentă (răspuns)
	x_1	$x_2 \ldots\ldots\ldots x_j$		x_k	x_i
1	x_{11}	x_{21}	x_{j1}	x_{k1}	y_1
2	x_{12}	x_{22}	x_{j2}	x_{k2}	y_2
i	x_{1i}	x_{2i}	x_{ji}	x_{ki}	y_i
N	x_{1N}	x_{2N}	x_{jN}	x_{kN}	y_N

$x_{11} \ldots x_{kN}$ reprezintă valorile codificate ale factorilor și pot avea valoarea -1 sau $+1$, corespunzător nivelului inferior respectiv superior al fiecărui factor în parte. Pentru un proces care depinde de doi, respectiv trei factori, matricea de experimentare conținînd atît factorii principali cît și interacțiunile posibile dintre factori, este dată în tabelul 2 respectiv 3.

Tabelul 2

Cod. exp.	Factori principali x_1	x_2	Interacțiuni $x_1 x_2$	Răspunsul y_i
0	—	—	+	y_1
1	+	—	—	y_2
2	—	+	—	y_3
12	+	+	+	y_4

Tabelul 3

Cod. exp.	Factori principali			Interacțiuni				Răspunsul y_i
0	x_1	x_2	x_3	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_3$	y_1
0	—	—	—	+	+	+	—	y_1
1	+	—	—	—	—	+	+	y_2
2	—	+	—	—	+	—	+	y_3
12	+	+	—	+	—	—	—	y_4
3	—	—	+	+	—	—	+	y_5
13	+	—	+	—	+	—	—	y_6
23	—	+	+	—	—	+	—	y_7
123	+	+	+	+	+	+	+	y_8

Codul fiecărei experiențe conține cifra corespunzătoare factorului care în experiența respectivă este la nivelul superior. Experiența codificată cu 0, corespunde experienței în care toți factorii sînt la nivelul inferior.

Deoarece de cele mai multe ori în practică forma ecuației $y = f(x_i)$ care reprezintă modelul matematic al procesului nu este cunoscută, se preferă să se

aleagă a priori forma ecuației care ar putea reprezenta procesul și să se testeze apoi prin procedee statistice adecvanța modelului. Ca model matematic este indicat să se aleagă o ecuație de regresie de forma:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^{k} b_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{y=i+1}^{k} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{k} b_{ii} x_i^2 + \ldots \quad (2)$$

a cărei coeficienți se estimează pe baza programului de experiențe ales cu relațiile:

$$b_0 = \frac{\Sigma y_i}{N} \quad (3)$$

$$b_i = \frac{\Sigma (y_i x_{ji})}{N} \quad (4)$$

b_0 rezultă ca fiind media aritmetrică a răspunsurilor; x_{ji} reprezintă semnul + sau — din coloana vector a factorului respectiv. Semnele coloanei vector pentru o interacțiune se obțin înmulțind algebric semnele coloanelor care interacționează. Modelul matematic al procesului este un model empiric — obținut prin procedee statistice. Acest model încadrează valoarea exactă a răspunsului între două limite (una superioară și cealaltă inferioară) stabilite cu o probabilitate aleasă în funcție de precizia cerută a răspunsului.

Pentru stabilirea adecvanțelor modelului matematic se poate utiliza testul Fisher:

$$F_{cal} = \frac{s_1^2}{s_1^2} \quad (5)$$

$s_1^2 = \frac{\Sigma (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-(k+1)}$ este dispersia față de model; $\hat{y}$ — valorile calculate ale răspunsului cu modelul matematic obținut;

$s_2^2 = \frac{\Sigma (y_i - \bar{y}_i)^2}{n-1}$ — dispersia datorită erorilor de experimentare: y_i — valorilor obținute pentru y_i în condiții identice de experimentare; $\bar{y}_i = \frac{\Sigma y_i}{n}$ — valoare medie a răspunsurilor y_i repetate; n — numărul de experiențe repetate.

Valoarea calculată pentru testul Fisher se compară cu valoarea tabelată luată pentru gradele de libertate ale fiecărei dispersii în parte. Dacă $F_{cal} < F_{tab}$ modelul matematic se consideră adecvat. Semnificația fiecărui coeficient în parte se poate stabili cu testul „t" al lui Student [5].

Preocuparea pentru o cercetare experimentală eficientă s-a dezvoltat și în cadrul catedrei de Inginerie chimică din facultatea „Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice". Experiența acumulată este utilizată în formarea specialiștilor cu profil mecano-chimic sub forma unui curs de specialitate „Programarea experiențelor și prelucrarea statistică a datelor experimentale".

Metoda de programare statistică a experiențelor a fost utilizată cu rezultate bune în determinarea parametrilor hidrodinamici ai stratului fluidizat, studiul capacității de adsorbție a diferiților adsorbanți, absorbția gazelor în coloane cu talere, formarea vopselelor și pigmenților, uscarea materialelor granulare, obținerea granulelor din soluții concentrate, determinarea parametrilor hidrodinamici ai stratului fluidizat circulant etc.

Pentru exemplificarea metodei de programare a experiențelor în lucrarea de față se prezintă rezultatele cercetărilor referitoare la:

— studiul parametrilor hidrodinamici ai stratului fluidizat modificat (cu agitare internă și vibrarea plăcii de distribuție);

— obținerea de granule din soluții concentrate.

I. Experiment factorial pentru stabilirea relației pentru viteza minimă de fluidizare în strat fluidizat modificat

Avantajele stratului fluidizat (coeficienți mari de transfer de masă și căldură) se mențin numai în straturile fluidizate care au o structură omogenă sau cvasiomogenă. Asemenea structuri sînt caracterizate de absența bulelor de gaz în strat, a canalelor și a agregatelor de particule solide. Materialele granulare la care se manifestă forțe interparticulare (datorită prezenței umidității, a sarcinilor electrostatice sau a forțelor de suprafață) nu fluidizează sau formează straturi fluidizate cu structuri puteric neomogene. Pentru aceste tipuri de materiale este posibil să se obțină un strat fluidizat cu structură cel puțin cvasiomogenă prin introducerea în strat de energie suplimentară prin procedeele: vibrarea aparatului, vibrarea distribuitorului de agent de fluidizare, pulsarea agentului de fluidizare, agitarea internă a stratului fluidizat.

Comportarea straturilor fluidizate este determinată de: natura și intensitatea energiei suplimentare induse în strat, caracteristicile particulelor solide și ale agentului de fluidizare; caracteristicile geometrice ale sistemului.

Pentru caracterizarea stratului fluidizat modificat este necesară cunoașterea parametrilor hidrodinamici: viteza minimă de fluidizare (w_m), indicele de fluidizare (k), porozitatea stratului (ε), căderea minimă de presiune în strat (Δp_m).

Descrierea instalațiilor experimentale

Pentru studiul stratului fluidizat modificat au fost realizate instalații de laborator dintre care instalațiile cu vibrarea mecanică a coloanei de fluidizare, instalația cu pulsarea agentului de fluidizare au fost descrise în lucrări publicate anterior [7—9]. Instalația cu vibrarea plăcii de distribuție și cea cu agitarea internă a stratului este dată în figura 1. În instalația dată în figura 1a, coloana de fluidizare confecționată din polimetacrilat de metil are o secțiune pătrată cu o arie de 224 cm^2; înălțimea coloanei 1 m. Vibrarea plăcii de distribuție se face cu un vibrator electromagnetic care permite obținerea de vibrații de frecvențe și amplitudini variabile.

Coloana de fluidizare din instalația dată în figura 1b este metalică și are diametrul de 10 cm în zona de fluidizare și de 20 cm în zona superioară; înălțimile

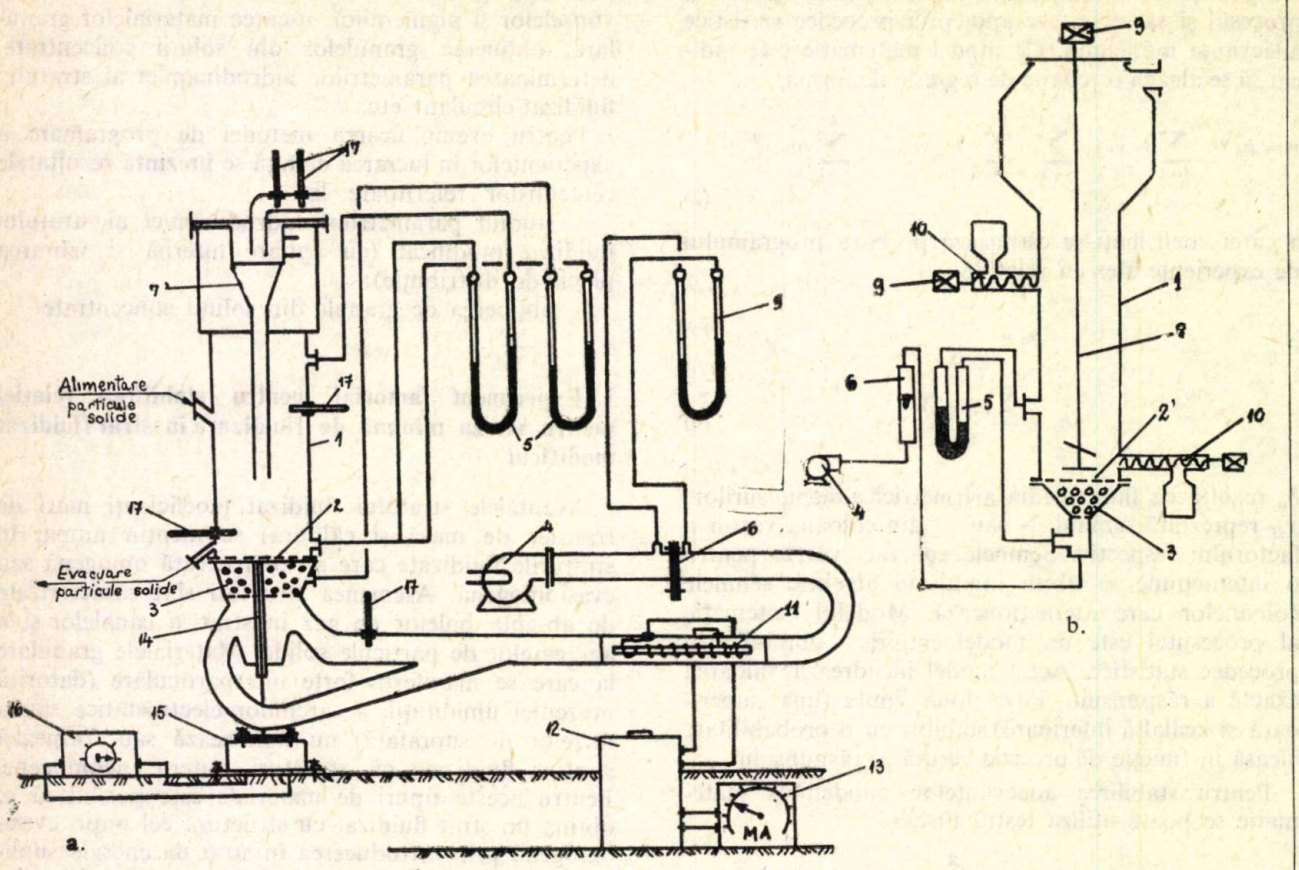


Fig. 1. Instalaţii experimentale: *a* — coloană de fluidizare cu placă vibrată; *b* — coloană de fluidizare cu agitator; 1 — coloană de fluidizare; 2 — placă de distribuţie vibrată; 2' — placă de distribuţie; 3 — strat de umplutură; 4 — suflantă; 5 — manometru diferenţial; 6 — debitmetru; 7 — ciclon; 8 — agitator; 9 — motor cu turaţie variabilă; 10 — transportor elicoidal; 11 — încălzitor electric; 12 — autotransformator; 13 — ampermetru; 14 — tijă solidară cu placa de distribuţie; 15 — vibrator; 16 — variator de frecvenţă; 17 — termometre.

zonelor fiind 1 m respectiv 0,3 m. Pentru observarea vizuală a structurii stratului fluidizat coloana are vizori aşezaţi diametral opus la aceeaşi înălţime. Agitatorul din interiorul coloanei poate fi acţionat la turaţii variabile. Încărcarea şi descărcarea coloanei se poate face continuu prin intermediul şnecului de alimentare respectiv, de descărcare, ambele acţionate de un motor cu turaţie variabilă.

Coloanele sînt prevăzute cu prize de presiune şi posibilităţi de măsurare prin termocuple a temperaturii în diferite zone.

Programarea experienţelor; rezultate experimentale

Din indicaţii de literatură [10] şi din experienţe preliminare s-au selectat ca factori determinanţi ai vitezei minime de fluidizare mărimile: diametrul mediu de volum al particulelor $\overline{d}_v$, raportul $\left(\frac{H_0}{D}\right)$ dintre înălţimea H_0 a stratului fix şi diametrul D al aparatului, turaţia (n) a agitatorului pentru stratul fluidizat agitat, frecvenţa, (ν), de vibrare a plăcii de distribuţie pentru stratul vibrofluidizat. Ca tip de experiment s-a ales un experiment factorial la două nivele ale factorilor pentru care numărul de experienţe $N = 2^3$.

Pentru stratul fluidizat agitat, factorii, nivelul inferior, respectiv superior al acestora sînt date în tabelul 4. Matricea de experimentare conţinînd valorile codificate ale factorilor precum şi valoarea vitezei minime de fluidizare, $w_{m,a}$ care este răspunsul (y_i) al fiecărei determinări în parte, este dată în tabelul 5. Valoarea vitezei minime de fluidizare pentru fiecare determinare în parte a fost obţinută din curbele care dau dependenţa căderii de presiune în stratul fluidizat (Δp_s) în funcţie de viteza fictivă a agentului de fluidizare [11].

Din analiza calitativă a rezultatelor se poate spune că o creştere a diametrului mediu de volum, al particulelor, determină o creştere a valorii vitezei minime

Tabelul 4

Factori	Simbol factor	Cod. factor	Valorile factorilor la nivelul	
			(—) inferior	(+) superior
Diametrul mediu de volum al particulelor, μm	$\overline{d_v}$	x_1	150	515
Rotaţia agitatorului rot/min	n	x_2	20	100
Simplexul geometric H_0/D	$\frac{H_0}{D}$	x_3	0,4	1

Tabelul 5

Cod. exp.	Factori			Interacțiuni între factori				Răspuns y_i
	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	$w_{m,a}$, [cm/s]
0	—	—	—	+	+	+	—	16
1	+	—	—	—	—	+	+	44
2	—	+	—	—	+	—	+	16
12	+	+	—	+	—	—	—	44
3	—	—	+	+	—	—	+	16
13	+	—	+	—	+	—	—	49
23	—	+	+	—	—	+	—	16
123	+	+	+	+	+	+	+	32

de fluidizare, nu se pot însă obține concluzii referitoare la factorii x_2 și x_3. Pentru obținerea cantitativă a influenței factorilor a fost necesară obținerea unei ecuații de dependență a vitezei minime de fluidizare de factorii (x_i) luați în considerare. S-a propus ecuația de regresie multiplă:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (6)$$

Pentru a se putea calcula coeficienții interacțiunilor dintre factori, la matricea din tabelul 5, au mai fost atașate coloanele corespunzătoare interacțiunilor dintre factori.

Utilizînd relația (3) a fost calculată media răspunsurilor iar pe baza relației (4) au fost obținuți coeficienții factorilor și a interacțiunilor rezultînd:

$$y = 29{,}13 + 13{,}13x_1 - 2{,}13x_2 - 0{,}88x_3 - 2{,}13x_1x_2 - 2{,}13x_2x_3 - 0{,}88x_1x_3 - 2{,}13x_1x_2x_3 \quad (7)$$

Efectul unui factor asupra răspunsului se poate determina cu relația $\frac{2b_i}{b_0} \times 100$ care reprezintă contribuția în procente a factorilor asupra răspunsului, atunci cînd factorul este variat de la nivelul inferior la cel superior.

Din analiza coeficienților rezultă ca nesemnificativ factorul x_3 (corespunzător raportului $\frac{H_0}{D}$) și interacțiunea x_1x_3, rezultînd pentru viteza minimă de fluidizare relația:

$$w_{m,a} = 29{,}13 + 13{,}13x_1 - 2{,}13x_2 - 2{,}13x_1x_2 - 2{,}13x_2x_3 - 2{,}13x_1x_2x_3 \quad (8)$$

Pentru stratul fluidizat vibrat prin intermediul vibrării plăcii de distribuție a agentului de fluidizare, s-a determinat viteza minimă de fluidizare în funcție de: frecvența de vibrare (ν) a plăcii de distribuție, raportul $\left(\frac{H_0}{D}\right)$, densitatea materialului, ρ, (s-a lucrat cu două tipuri de granule de polimeri polidisperși).

Pentru stratul fluidizat agitat pe baza relației (8) rezultă concluziile:

— viteza minimă de fluidizare crește cu creșterea diametrului de volum și scade cu turația agitatorului. Simplexul geometric H_0/D are o influență mică, însă interacțiunile acesteia cu ceilalți factori sînt la fel de importante ca și turația agitatorului.

Concluziile obținute sînt în concordanță cu sensul fizic al fenomenului; relațiile obținute putînd fi utilizate cu o precizie satisfăcătoare la determinarea vitezei minime de fluidizare pentru domeniul de valori a factorilor pentru care au fost obținute.

II. Experiment factorial pentru studiul obținerii granulelor din soluții concentrate

Problema obținerii unor granule din soluții, intervine în multe fabricații din industria chimică ca de exemplu cea a îngrășămintelor, a polimerilor, farmaceutică. Granulele se pot obține prin procedee de presare, rostogolire [12, 13]. În ultimii ani se studiază posibilitatea obținerii granulelor prin combinarea procedeelor de uscare prin pulverizare cu cele de uscare în strat fluidizat. Pentru studiul acestor tehnici combinate, în lucrarea de față sînt date rezultatele obținerii de granule din soluții concentrate de zahăr prin alimentarea acesteia sub formă de picături într-un strat fluidizat de particule de zahăr. Instalația este o instalație clasică cu strat fluidizat cu agent de fluidizare aer.

Din date de literatură s-a stabilit ca factorii determinanți ai procesului variabilele: diametrul mediu de volum al particulelor ($\overline{d_v}$) din stratul fluidizat, indicele de fluidizare (k), diametrul capilarului (d_0), temperatura în stratul fluidizat (t) și concentrația inițială (c_0) a soluției.

Din încercări preliminare proprii, a rezultat că soluțiile mai diluate de 70% nu dau granule; avînd loc o umezire puternică a stratului fluidizat ceea ce duce la înfundarea sitei de distribuție a aerului utilizat ca agent de fluidizare și uscare. Pentru temperatură, într-o primă etapă s-a lucrat la 20°C. Pentru cei trei factori luați în considerare, s-a realizat un experiment factorial pentru care valorile factorilor sînt date în tabelul 6. Matricea de experimentare conținînd și valorile diametrului granulelor (d_p) obținute în fiecare determinare, este dată în tabelul 7.

Tabelul 6

Factori	Simbol factor	UM	Cod factor	Nivelul factorilor	
				inferior (—)	superior (+)
Diametrul mediu de volum al particulelor din strat	$\overline{d_v}$	mm	x_1	0,190	0,330
Indicele de fluidizare	k	—	x_2	1,5	2
Diametrul capilarului	d_0	mm	x_3	1	2

Tabelul 7

Cod experienţă	Nivelul inferior			y_i d_0, mm
	x_1	x_2	x_3	
0	—	—	—	6,7
1	+	—	—	6,95
2	—	+	—	6,2
12	+	+	—	6,45
3	—	—	+	9,35
13	+	—	+	11,3
23	—	+	+	8,3
123	+	+	+	10,4

Pentru determinarea erorii experimentale a fost repetată experienţa 12.

Pentru diametrul mediu al particulei obţinute s-a propus tot o relaţie de regresie, pentru care media răspunsurilor şi coeficienţii au fost obţinuţi cu relaţiile (3) respectiv (4). După eliminarea interacţiunilor considerate nesemnificative s-a obţinut relaţia:

$$\bar{d}_p = 8{,}2 + 0{,}57\,\bar{d}_v - 0{,}37\,k + 1{,}63\,d_0 + 0{,}48\,d_v d_0 - 0{,}12\,d_0 k \qquad (9)$$

Pentru testarea adecvanţei ecuaţiei (9) cu datele experimentale, s-a calculat testul Fisher. Valorile y_i au fost obţinute cu ecuaţia (9) în care s-au introdus valorile codificate ale factorilor pentru fiecare determinare în parte. Pentru dispersia datelor experimentale faţă de regresie (s_1^2) şi dispersia s_2^2 a datelor experimentale, utilizînd datele din tabelul 8, s-au obţinut respectiv:

$$s_1^2 = \frac{0{,}127}{4} = 0{,}0317; \quad s_2^2 = \frac{2\,(0{,}05)^2}{2-1} = 5\cdot 10^{-3}$$

Tabelul 8

y_i	$\hat{y}_i$	Δy	$(\Delta y)^2$
6,2	6,85	0,15	0,022
6,95	7,03	0,18	0,006
6,20	6,11	—0,09	0,008
6,45 (6,55)	6,29	—0,16	0,025
9,35	9,15	—0,20	0,04
11,30	11,25	—0,05	0,002
8,30	8,41	0,11	0,012
10,40	10,51	0,11	0,012
			$\Sigma = 0{,}127$

de unde:

$$F_{cal} = \frac{3.17\cdot 10^{-2}}{5\cdot 10^{-3}} = 6{,}34$$

Valoarea critică a testului Fisher (pentru gradele de libertate 4 şi 1, ale fiecărei dispersii în parte) este:

$$F_{4,1} = 225 \quad [15].$$

Deoarece $F_{cal} < F_{4,1}$, se poate considera că datele experimentale sînt reprezentate de ecuaţia (9) cu o precizie satisfăcătoare.

Din analiza relaţiei (9) se poate spune că mărimea diametrului granulelor obţinute prin alimentarea în picături a soluţiei concentrate într-un strat de particule fluidizate, la o temperatură de 20°C, este determinată de mărimea deschiderii capilarului, de distribuţia granulometrică a particulelor din stratul fluidizat. Influenţa indicelui de fluidizare este mică, deoarece s-a lucrat într-un domeniu restrîns de valori a acestuia, şi pentru valori absolute mici (1,5—2), pentru care stratul de particule a fost fluidizat la valori ale vitezei aerului apropiate de viteza minimă de fluidizare.

Din experimentul realizat rezultă posibilitatea obţinerii din soluţii concentrate de zahăr a unor granule cu un diametru prestabilit.

Concluzii

În lucrare se arată posibilitatea obţinerii relaţiilor de dependenţă dintre variabilele unui proces pe baza unui număr relativ mic de determinări experimentale realizate conform unui program de experienţe factorial. Experimentul factorial a fost utilizat în două cazuri şi anume: — deducerea vitezei minime de fluidizare a stratului fluidizat agitat; — obţinerea de granule din soluţii concentrate.

Bibliografie

1. FISHER, R. A., „The design of experiments", ed. 6, Edinburgh, Ed. Oliver and Boyd, 1951.
2. BOX, G. P. E., WILSON, K. B., J. Roy Stat. Soc. (B), 13, nr. 1, 1951.
3. DAVIES, O. L., (ed) „The design and analysis of industrial experiments", Ed. Oliver and Boyd, Londra, 1963.
4. MIHAIL, R., „Introducere în strategia experimentării cu aplicaţii din tehnologia chimică", Ed. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1976.
5. ADLER, YU, P., MARKOVA, E. V., GRANOVSKY, YU. V., „The design of experiments to find optimal conditions", Ed. Mir, Moscova, 1975.
6. AKHNAZAROVA, S., KAFAROV, V., „Experiment optimization in chemistry and chemical engineering", Ed. Mir Moscova, 1982.
7. BALABAN, C., JINESCU, G., SOFONEA, M., „Materiale plastice, Bucureşti, 19, nr. 4, 1982, p. 226.
8. JINESCU, G., BALABAN, C., DOBRE, T., „Drying 81" Proceeding of the third international symposium", ed. Mujumdar, A. S., Mc. Gill University Montreal.
9. JINESCU, G., BALABAN, C., MITITELU, M., Rev. Chim. Bucureşti, 33, nr. 8, 1982, p. 750.
10. FLOAREA, O., JINESCU, G., „Procedee intensive în operaţiile unitare de transfer", Bucureşti, Ed. tehnică, 1966.
11. BRATU, Em. A., „Operaţii şi utilaje în industria chimică", II, Ed. tehnică, Bucureşti, 1970.
12. KLASSEN, P. V., GRIŞAEV, I. G., „Osnovii tehniki granulirovania" Ed. Himia, Moscova, 1982.
13. CSUKAS, B., SZENTMARJAY, T., HAYDU, R., ORMOS, Z., Hungarian J. Ind. Chem., Vesprem, 5, (1977), p. 351.
14. DENCS, B., ORMOS, Z., Powder Technology, 31, (1982), p. 85.
15. GLUCK, A., „Metode matematice în industria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971.

LAZĂR GABOR
ZENO GROPȘIAN
MARIN LIȚĂ

Determinarea caracteristicilor dimensionale ale particulelor coloidale din ferofluide

C.Z.: 541.18.05:546.72

În lucrare, s-a determinat distribuția diametrelor hidraulice echivalente, pentru particule coloidale de ferofluid, folosind metoda ultracentrifugării la viteză de sedimentare și fotografierea electronică. S-au obținut date care atestă o strînsă distribuție (~8—14 nm) pentru ferofluidul sintetizat și cercetat. Forma particulelor este aproximativ sferică.

The distribution of hydraulic equivalent diameters for colloidal particles of ferofluid is determined for colloidal particles of ferofluid using the method of ultracentrifugation at sedimentation rate and the electronic photography. The data obtained prove a close distribution (~8—14 nm) for the investigated synthesized ferofluid. The shape of the particles is approximatively speherical.

В работе определялось распределение эквивалентных гидравлических диаметров коллоидных частиц феррофлюида с помощью ультрацентрифугирования при скоростях седиментации и электронного фотографирования. Полученные данные указывают на узкое распределение (~8..14 нм) для синтезированного феррофлюида. Частицы имеют приблизительно сферическую форму.

Ferofluidele sînt sisteme coloidale superparamagnetice, formate dintr-o fază polidispersă de Fe_3O_4 sau γ-Fe_2O_3, dispersată într-un mediu, în general, lichid, diamagnetic. Dimensiunile particulelor sînt suficient de mici ($\sim 10^{-8}$ m), astfel încît formează un singur domeniu magnetic. Momentul magnetic total al coloidului este zero, din cauza orientării absolut la întîmplare a particulelor. Energia termică a sistemului permite echilibrarea magnetizării, într-un timp relativ scurt. Particulele cu forme alungite prezintă anizotropii magnetici, iar volumul necesar realizării unui singur domeniu este mai mic decît pentru particulele sferice. Din această cauză, o cerință importantă a unui ferofluid superparamagnetic o constituie o strînsă distribuție a dimensiunilor și formei fazei disperse.

Prepararea coloizilor magnetici se bazează pe dispersia mecanică pînă la dimensiuni coloidale ale substanțelor feromagnetice, sau pe sinteza chimică [1, 2]. Stabilitatea coloidului este asigurată prin adsorbția pe suprafața particulelor a unor substanțe tensioactive.

În lucrare, s-au folosit ferofluide pe bază de petrol lampant, obținute din săruri solubile de fier bi- și trivalent, utilizînd ca stabilizant acidul oleic. S-a urmărit determinarea diametrelor echivalente și a curbelor de sedimentare în cîmp centrifugal [3], aplicînd metoda vitezei de sedimentare. S-a efectuat, de asemenea, micrografia electronică a particulelor.

Ultracentrifugarea și microscopia electronică sînt metode precise pentru determinarea distribuției dimensiunilor și a formei particulelor coloidale.

Folosirea ultracentrifugării are avantajul probelor ce nu necesită transformări sau prelucrări speciale, măsurătorile efectuîndu-se în suspensii diluate. Prin această metodă, se determină dimensiunile hidraulice echivalente.

Metoda ultracentrifugării oferă informații importante privind stabilitatea sistemului coloidal, care depinde de modul de sinteză și care este o caracteristică importantă pentru aplicațiile practice. Microscopia electronică necesită prepararea unor replici, prin scoaterea particulelor din sistemul coloidal și depunerea lor pe pelicule subțiri de colodiu.

În țara noastră, s-au efectuat importante cercetări, privind determinarea distribuției maselor moleculare la polimeri, prin metoda sedimentării în ultracentrifugă [4—7].

Pentru determinarea distribuției particulelor, s-a lucrat cu o ultracentrifugă MOM 3170/b, la o turație de 25 000 rot/min, corespunzînd unui cîmp centrifugal de 45 000 g, la raza medie de centrifugare. S-a utilizat o celulă standard, cu un singur sector. Ferofluidul inițial, cu o concentrație de 0,41 g/cm^3, corespunzînd unei magnetizații de saturație de ~320 Gs, a fost diluat pentru a permite determinări fotocolorimetrice.

Înregistrările fotografice s-au efectuat cu ajutorul opticii de absorbția luminii. Temperatura de lucru a fost de 20°C. S-au realizat serii de determinări la mai multe concentrații

Ing. LAZĂR GABOR și prof. dr. ing. ZENO GROPȘIAN, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Fiz. MARIN LIȚĂ, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Mecanică.

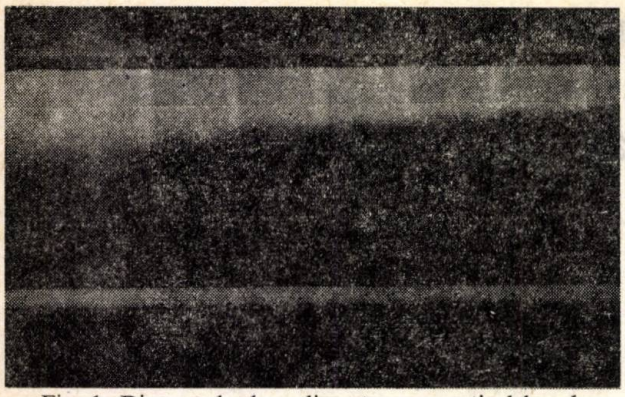


Fig. 1. Diagramele de sedimentare a particulelor de ferofluid.

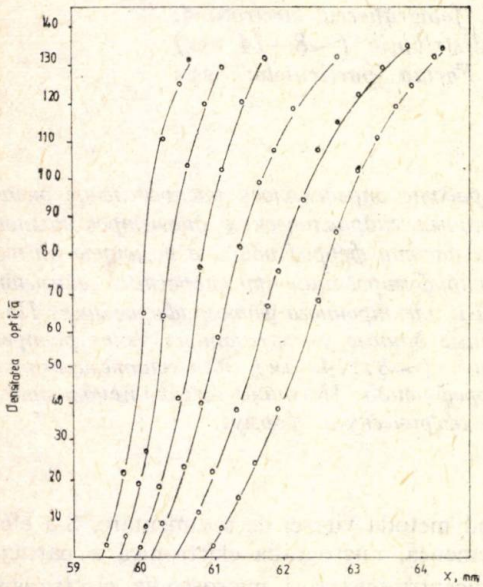


Fig. 2. Distribuţia densităţii optice în zona de frontieră, în funcţie de distanţa de la axul de rotaţie, la timpi diferiţi.

Fig. 3. Micrografia electronică a particulelor de ferofluid obţinută la o mărire de 99500X.

de ferofluid. În figura 1, se prezintă sedimentograme caracteristice, obţinute la intervale de 2 min după realizarea turaţiei de regim.

Determinarea variaţiei densităţii optice pe film, în funcţie de distanţa de la axa de rotaţie, s-a efectuat cu ajutorul unui densitometru tip Carl Zeiss, Jena, şi s-a reprezentat în figura 2. În figura 3, se prezintă o micrografie electronică a particulelor, realizată cu un microscop electronic tip B.S. Tesla-613, la o mărire de 99500 X.

Rezultate şi discuţii

Datele sedimentării în ultracentrifugă se interpretează cu ajutorul relaţiei Stokes, care, în cazul metodei vitezei de sedimentare, este:

$$\omega^2 x \left(\frac{\pi d_p^3}{6} \right) (\rho_p - \rho_m) = 3 \pi d_p \eta \frac{dx}{dt} \qquad (1)$$

în care:

d_p este diametrul echivalent al particulei, m;
x — distanţa de la axa de rotaţie, m;
ω — viteza unghiulară, s^{-1};
ρ_p, ρ_m — densitatea particulei, respectiv, a fazei continue, $kg \cdot m^{-3}$;
η — viscozitatea fazei continue, $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$;
dx/dt — viteza particulelor în cîmp centrifugal, $m \cdot s^{-1}$.

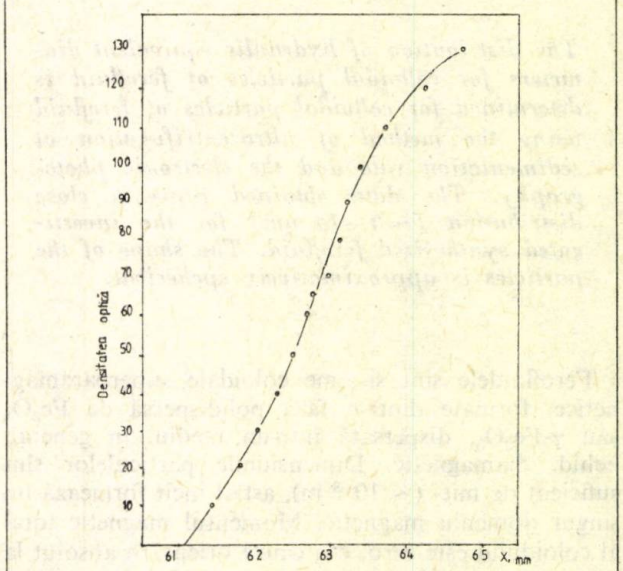


Fig. 4. Distribuţia densităţii optice în funcţie de distanţa de la axul de rotaţie, după eliminarea efectului difuziunii şi concentraţiei, la un timp de 355 s.

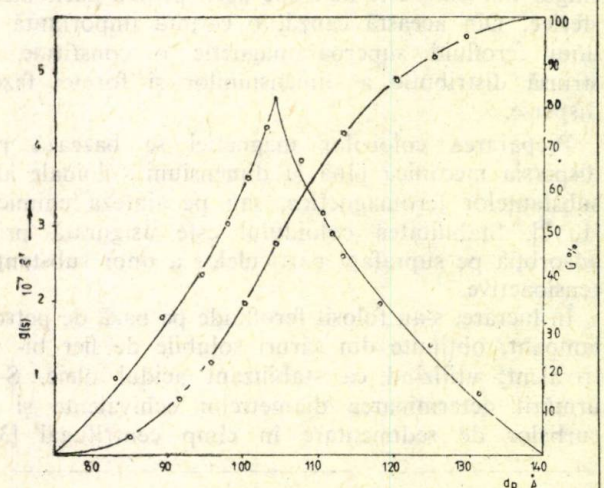


Fig. 5. Curbele diferenţială şi integrală de distribuţie, obţinute prin metoda vitezei de sedimentare.

Integrînd ecuația (1) în limitele de la t_0 la t și de la x_0 la x, se obține:

$$d_p = \sqrt{\frac{18\,\eta S}{\rho_p - \rho_m}} \qquad (2)$$

unde:

$$S = \frac{\ln x/x_0}{\omega^2 (t - t_0)} \qquad (3)$$

S este numărul lui Svedberg, care poate fi calculat din imagini fotografice pentru diferite puncte ale celulei. Valorile lui S, calculate în funcție de distanța de la axul de rotație, permit determinarea diametrului echivalent al particulelor.

Pentru obținerea distribuției diferențiale a dimensiunilor particulelor, s-a utilizat funcția $g(s)$ [4—7]:

$$g(s) = \frac{\frac{dc}{dx} x \cdot \omega^2 t}{\frac{dc}{dx} \cdot dx} \left(\frac{x}{x_0}\right)^2 \qquad (4)$$

unde:

dc/dx este gradientul concentrației în celulă, proporțional cu gradientul densității optice în zona de frontieră, $kg \cdot m^{-4}$;

$(x/x_0)^2$ — corecția pentru efectul diluției radiale, în celula de centrifugare standard.

Valorile numărului S calculate pentru proba din figura 2 trebuie corectate, pentru înlăturarea influenței difuziunii în celulă a concentrației ferofluidului.

Pentru eliminarea efectului difuziunii, s-au reprezentat grafic valorile lui S, în funcție de $1/t$, pentru 14 puncte de pe fiecare din curbele din figura 2, obținîndu-se, prin extrapolare la timp infinit, valorile corectate, procedeu curent folosit în determinarea maselor moleculare ale polimerilor. Pentru eliminarea efectului concentrației ferofluidului, s-au calculat, la 4 probe de concentrații diferite, valorile extrapolate la timp infinit ale lui S, s-au reprezentat grafic în funcție de concentrație și s-au extrapolat la diluție infinită, obținîndu-se numerele S corectate.

Cu valorile corectate de influența concentrației și a difuziunii, folosind ecuația (3) scrisă sub forma $x = x_0 e^{S \omega^2 t}$, s-a calculat deplasarea reală a frontierei (fig. 4).

Pentru obținerea distribuției diferențiale, s-a calculat funcția $g(s)$ și s-a reprezentat grafic în figura 5, în funcție de diametrul echivalent al particulelor. Distribuția integrală a particulelor, corectată de efectul diluției radiale în celulă, s-a obținut prin integrarea grafică a funcției $g(s)$.

Datele prezentate în lucrare atestă o distribuție strînsă a dimensiunilor particulelor de ferofluid ($\sim$ 8—14 nm), caracteristică pentru un ferofluid de bună calitate. Imaginea particulelor din micrografia electronică confirmă rezultatul metodei vitezei de sedimentare.

Bibliografie

1. * * * Aplicațiile ferofluidelor. Seminar tehnico-științific, Institutul Politehnic „Traian Vuia" Timișoara, octombrie 1980.
2. LUCA, E., CĂLUGĂRU, Gh., BĂDESCU, R., COTAE, C., BĂDESCU, V., Ferofluidele și aplicațiile lor în industrie, Ed. Tehnică, București, 1978, p. 46—102.
3. BRATU, E. A., Operații unitare în ingineria chimică, Vol. I, Ed. Tehnică, București, 1984.
4. CEAUȘESCU, E., Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari, Ed. Academiei R.S.R. și ICECHIM, București, 1974, p. 243—259.
5. CEAUȘESCU, E., Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari, Ed. Academiei R.S.R., București, 1981, p. 496.
6. CEAUȘESCU, E., Cercetări în chimia și tehnologia polimerilor, Ed. Academiei R.S.R., București, 1983 p. 435—451.
7. ION, V., DOBRESCU, V. și DEACONESCU, I., Materiale plastice, **5**, 1968, p. 244; **6**, 1968, p. 305; **2**, 1970, p. 64.

RAUL MIHAIL
MIOARA FILIPESCU

O retrospectivă a ecuațiilor pentru determinarea presiunii de saturație

C.Z: 66..074.4:531.76

Se prezintă o retrospectivă a ecuațiilor teoretice și empirice pentru predicția presiunii de saturație. Principalele rezultate din acest domeniu sînt expuse comparativ, pe cît posibil, în ordine cronologică. Sînt prezentate pe scurt cîteva indicații privind utilizarea lor practică.

Theoretical and empirical equations for the vapour pressure prediction are reviewed. The main results obtained in this field are exposed, comparatively, in a chronological way, when possible. Recommandations for their practical use are briefly considered.

Делается обзор теоретических и эмпирических уравнений для предсказания давления насыщения. Главные результаты в этой области представлены сравнительно друг с другом, по возможности в хронологическом порядке. Даются некоторые краткие указания по использованию их на практике.

Realizarea unor obiective imediate, ca, de exemplu, proiectarea unei instalații, pare posibilă, uneori, pe baze empirice, dar aceste cazuri, în condițiile unei eficiențe sporite, devin tot mai izolate. Actualele posibilități de calcul, existente în centrele moderne de proiectare, permit utilizarea relațiilor de mare complexitate, fără a face necesară introducerea de ipoteze simplificatoare. Din alt punct de vedere, deducerea unor relații de calcul, cu pronunțat caracter de generalitate, are o mare importanță economică, deoarece reduce efortul experimental. Un astfel de caz este cel al ecuațiilor pentru determinarea presiunii de saturație, care intervin atît de frecvent în calculul operațiilor de separare.

Cel puțin în principiu, datele experimentale pentru presiunea de saturație ar trebui să fie disponibile în întregul interval cuprins între punctul triplu și punctul critic. De regulă, însă, se dispune de aceste date numai fragmentar, iar, uneori, ele sînt inexistente. Necesitatea unor relații care să permită calculul acestei proprietăți, pentru un număr mare de substanțe și în condiții variate, s-a făcut simțită de timp mai îndelungat și, în ceea ce urmează, se caută să se expună, oarecum cronologic, dar și comparativ, rezultatele care au fost atinse de cei mai însemnați cercetători ai acestei probleme. Treceri în revistă anterioare ale acestui subiect au apărut periodic în literatură, și, în mod deosebit, sînt de reținut cele publicate în edițiile succesive ale cunoscutei cărți datorate lui Reid și Sherwood 1958 [1], 1966 [2] și 1977 [3]. Se pot distinge două categorii distincte de relații: empirice sau derivate prin integrarea ecuației Clapeyron, cuplată cu unele ipoteze simplificatoare. Adesea, relațiile propuse sînt generalizate, recurgîndu-se la teorema stărilor corespondente.

Prof. dr. ing. RAUL MIHAIL, și dr. ing. MIOARA FILIPESCU Institutul Politehnic — București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

Ecuația Clapeyron

Din ecuația fundamentală a termodinamicii:

$$dU = T\,dS - p\,dV$$

prin utilizarea uneia din relațiile Maxwell, și anume:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

și ținînd seama că, pentru vaporizarea unui lichid, restricția de volum constant poate fi omisă, deoarece presiunea vaporilor este independentă de volum, rezultă:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{T(V^V - V^L)} \qquad (1)$$

în care se are în vedere că vaporizarea este un proces reversibil la temperatură constantă:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

Ecuația (1) formulată de Clapeyron (1799—1864), în 1834, a căpătat forma definitivă după formularea principiului întîi al termodinamicii, Clausius 1850, și este sursa teoretică a celor mai precise relații pentru presiunea de saturație.

Integrarea ecuației Clapeyron este dificilă, deoarece ΔH, V^V și V^L sînt funcții complicate de T. Referitor la comportarea fazei de vapori, s-au utilizat ecuațiile gazului ideal sau ale gazelor reale. Pentru ΔH, s-au utilizat funcții liniare sau dezvoltări în serie Taylor, trunchiate, avînd, eventual, un termen de corecție. O reprezentare mai bună a fost propusă de Watson, 1943 [4]:

$$\Delta H = \Delta H_0 \left(\frac{1 - T_R}{1 - T_{RN}}\right)^{0.38} \qquad (2)$$

în care T_{RN} este temperatura redusă la punctul normal de fierbere.

Integrarea ecuației Clapeyron pentru gaze ideale

Considerînd $V^V \gg V^L$ și aplicînd ecuația gazelor ideale

$$pV = RT$$

rezultă, din (1)

$$\frac{\mathrm{d} \ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{3}$$

Pentru cazul $\Delta H \simeq$ constant, se obține ecuația Wrede-August [5]

$$\lg p = A - B/T \tag{4}$$

care poate fi aplicată, conform ipotezei anterioare, numai în intervale înguste de temperatură. Pentru aplicații tehnice sînt necesare ecuații care țin seama de variația entalpiei cu temperatura. Dacă din dezvoltarea în serie Taylor se reține termenii pînă la T^3 inclusiv, prin integrare rezultă ecuația Miller (Gothard, 1975 [6]):

$$\lg P = A + B/T + CT + D \cdot T^2 + E \lg T \tag{5}$$

Gothard, [6], a arătat că adeseori este suficient să se rețină din dezvoltarea în serie a entalpiei doar termenii pînă la T^2 inclusiv, obținîndu-se ecuația Prausnitz-Chueh:

$$\lg P = A + B/T + CT + D \lg T \tag{6}$$

Aproximînd dependența $\Delta H = \Delta H(T)$ ca fiind liniară, se obține ecuația Rankine-Kirchhoff (Reid ș. a., 1977 [3]):

$$\lg P = A + B/T + C \lg T \tag{7}$$

O formă simplă, dar prezentînd o bună precizie, are ecuația Antoine, 1888, [8], cu 3 constante:

$$\lg P = A - B/(C + T) \tag{8}$$

Deoarece $C \simeq$ constant, se poate utiliza ecuația Antoine, cu 2 constante:

$$\lg P = A - B/(T - 43) \tag{9}$$

Riedel, combinînd ecuațiile Antoine și Miller, propune: (Gothard, 1975, [6]):

$$\lg P = A + B/(C + T) + D \cdot T + ET^2 + F \lg T \tag{10}$$

Adesea, ecuațiile nu sînt prezentate în presiune și temperatură, ci în mărimi reduse. Riedel a observat, din analiza datelor experimentale, că mărimea:

$$\alpha = \frac{\mathrm{d} \ln P_R}{\mathrm{d} \ln T_R} \tag{11}$$

la punctul critic, este o caracteristică a substanței și:

$$\left.\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T_R}\right|_{T_R=1} = 0$$

Pe baza acestor considerente, a fost obținută ecuația Riedel, 1954, [9]:

$$\ln P_R = A \ln T_R + B\,(36/T_R + 42 \ln T_R - T_R^6 - 35) \tag{12}$$

Prelucrînd ecuația Miller de mai înainte, cu $E = 0$, pentru a îndeplini condiția Riedel, s-a obținut ecuația Riedel — Plank-Miller (Miller, 1965, [10]):

$$\lg P_R = A\,(T_R - 1/T_R) + B\,(3 + T_R)\,(1 - T_R)^3/T_R \tag{13}$$

Integrarea ecuației Clapeyron pentru gaze reale

Introducînd coeficientul de compresibilitate:

$$z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

ecuația Clapeyron devine:

$$\frac{\mathrm{d} \ln P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{RT^2 \Delta Z} \tag{14}$$

De observat că, pentru $\Delta z = 1$, se revine la cazul gazului ideal. Haggenmacher, 1946, [11], a propus următoarea aproximație pentru Δz:

$$\Delta z = \left(1 - \frac{P_R}{T_R^3}\right)^{1/2} \tag{15}$$

La punctul critic, $\Delta z = \Delta H = 0$ și

$$\lim_{\substack{T \to T_{cr} \\ P \to P_{cr}}} \frac{\Delta H}{\Delta z}$$

există, este finită și nenulă.

Thek și Stiel, 1964, [12], au folosit aproximația Watson pentru ΔH și aproximația Haggenmacher, pentru Δz. Dezvoltînd în serie Taylor, reținînd termenii pînă la T^3, inclusiv, adăugînd un termen de corecție și respectînd condiția Riedel, a rezultat:

$$\ln P_R = A\,(1.16286 - 1/T_R - 0.11719\,T_R - 0.03178\,T_R^2 - 0.375 \ln T_R) + (1.042B - 0.46284A)\left[\frac{T_R^{5.2691 + 2.0753\,A - 3.1738\,C} - 1}{5.2691 + 2.0753\,A - 3.178\,C} + 0.04\,(1/T_R - 1)\right] \tag{16}$$

Frost și Kalkwarf, 1953, [13], au integrat ecuația Clapeyron, considerînd vaporii ca avînd comportarea gazelor reale de tip van der Vaals, obținînd:

$$\lg P = A + B/T + C \lg T + D \cdot p/T^2 \tag{17}$$

Hamrin și Thodos, 1961, [14], au modificat această relație, obținînd ecuația în variabile reduse:

$$\lg P_R = A\,(1 - 1/T_R) + B \lg T_R - 0{,}1832\left(1 - P_R/T_R^2\right) \tag{18}$$

Este de remarcat că aceste ecuații sînt implicite în presiune, fiind dificil de rezolvat în raport cu celelalte ecuații explicite în presiune.

Erpenbeck și Miller, 1959, [15], au integrat ecuația Clapeyron, considerînd ecuația de stare Dietereci pentru gaze reale, rezultînd:

$$\lg P = A + B/T + \lg (1 + CT) \tag{19}$$

Thomas et al. [7] au propus, pentru presiuni joase, o ecuație cu trei constante, dintre care prima este universală:

$$\lg P = A - B/T^C$$

Ecuația a fost verificată numai pentru alcooli monohidroxilici.

Metode grafice pentru determinarea presiunii de saturaţie

Pentru un număr relativ mare de substanţe chimice, s-au determinat constantele necesare evaluării presiunii de saturaţie, prin diverse ecuaţii prezentate anterior. Pe de altă parte, pentru o rezolvare mai rapidă a problemei, în multe cazuri s-au trasat diagrame, devenite astăzi consacrate.

Diagrama în coordonate lg p, $1/T$. În aceste coordonate, conform ecuaţiei (4), pentru intervale de temperatură nu prea largi, variaţia presiunii de saturaţie cu temperatura este, practic, liniară.

Liniile Dühring. În acestă diagramă, abscisa reprezintă temperatura lichidului de analizat, iar ordonata, temperatura unui lichid de referinţă. Locul geometric al punctelor pentru care lichidul de analizat şi lichidul de referinţă au aceeaşi presiune de saturaţie este o dreaptă.

Fie $T_{A,1}$ şi $T_{A,2}$ două temperaturi de fierbere a substanţei A, la două presiuni diferite P_1 şi P_2, şi $T_{B,1}$, respectiv, $T_{B,2}$, temperaturile de fierbere, la aceleaşi presiuni, a unei substanţe de referinţă, B. Conform ecuaţiei (4), rezultă:

$$\frac{T_{A,1} - T_{A,2}}{T_{B,1} - T_{B,2}} = \frac{B_2}{B_1} \frac{T_{A,1} \cdot T_{A,2}}{T_{B,1} \cdot T_{B,2}} \tag{20}$$

Pentru intervale mici de temperatură, membrul drept este practic constant, deci:

$$\frac{T_{A,1} - T_{A,2}}{T_{B,1} - T_{B,2}} = K \tag{21}$$

Metoda Dühring poate fi privită ca un caz particular al legii Pavlov, numită legea liniarităţii funcţiilor chimice tehnice. Substanţa de referinţă se recomandă să fie un compus apropiat, din punct de vedere chimic, de substanţa de analizat.

Metoda Kireev-Othmer. În acest caz, se utilizează o diagramă logaritmică în coordonate lg P_A, lg P_B. Locul geometric al punctelor corespunzînd la temperaturi de fierbere egale, pentru cele 2 substanţe, este o dreaptă.

Fie $P_{A,1}$ şi $P_{A,2}$ presiunile de vapori ai substanţei de analizat, la două temperaturi diferite de fierbere, şi $P_{B,1}$, respectiv $P_{B,2}$ presiunile de vapori ai unei substanţe de referinţă, la aceleaşi temperaturi. Din ecuaţia (4), rezultă:

$$\frac{\lg P_{A,1} - \lg P_{A,2}}{\lg P_{B,1} - \lg P_{B,2}} = k \tag{22}$$

unde $k = B_1/B_2$. De subliniat că metoda Kireev—Othmer este mai precisă decît metoda Dühring, deoarece nu necesită aproximaţii suplimentare, faţă de cele implicate de ecuaţia (4).

Diagrama Cox. Axa ordonatelor este lg P. Din colţul de sud-vest se duce o dreaptă la 45°. Axa absciselor, reprezentînd temperatura, este astfel divizată încît coordonatele punctului de pe dreaptă cu înclinare de 45° să corespundă temperaturii de fierbere şi presiunii, pentru un lichid de referinţă. Conform ecuaţiei (4), rezultă că dependenţa $p = p(T)$ devine, în această diagramă, o dreaptă, pentru orice compus.

Diagrama Bratu-Mihail [16]. Această diagramă este analogă diagramei Kireev-Othmer, dar în mărimi reduse. Dreapta corespunzătoare trece, însă, obligatoriu prin originea axelor de coordonate, acest punct fiind critic pentru ambii compuşi. Este preferabil ca scala corespunzătoare lg $P_{B,R}$ să fie divizată ca scala funcţională a temperaturilor reduse, utilizînd corespondenţa dintre presiunea redusă a lichidului de referinţă şi temperatura redusă.

Faţă de celelalte diagrame pentru determinarea presiunii de saturaţie, diagrama Bratu-Mihail are avantajul că permite trasarea liniei caracteristice, cînd se cunoaşte un singur punct, de obicei, punctul normal de fierbere. De asemenea, metoda prezintă sensitivitate redusă la alegerea substanţei de referinţă.

Rezultate obţinute pe baza mecanicii statistice

Ecuaţiile enumerate sînt obţinute prin integrarea ecuaţiei Clapeyron, pe baza unor ipoteze simplificatoare, sau au o natură pur empirică. Abrams et al., 1974, [17], au elaborat un model bazat pe teoria cinetică a fluidelor poliatomice. Din rezultatele teoriei cinetice a gazelor, s-a obţinut numărul de molecule în fază de vapori, ce lovesc unitatea de suprafaţă, în unitatea de timp. Pentru faza lichidă, s-a adoptat un model ce consideră fiecare moleculă ca fiind alcătuită din A oscilatori armonici cuplaţi. Numărul de molecule în fază lichidă, ce trec în fază de vapori pe unitatea de arie şi timp, este o funcţie de tip Arrhenius, avînd energia de activare B. Pentru cazul cînd se realizează echilibrul lichid-vapori, numărul de molecule de gaz ce condensează este egal cu cel de molecule de lichid ce se evaporă. Forma algebrică a ecuaţiei este aceeaşi cu cea a ecuaţiei Miller, dar conţine doar 2 parametri ajustabili cu semnificaţie fizică imediată:

$$\ln p = a_1 + a_2/T + a_3 \ln T + a_4 T + a_5 T^2$$

$$a_1 = \ln (R/V_w) + (A - 0.5) \ln B + \ln [(A-1)!] + \ln 0.0966$$

$$a_2 = -B;\ a_3 = A - 3/2$$

$$a_4 = (A - 1)/B;\ a_5 = 2(A - 1)(A - 3)/B^2$$

unde V_w este volumul molecular van der Waals, ce se obţine din corelaţia Bondi, şi R, constanta universală a gazelor.

Ecuaţii fără nici o constantă ajustabilă

Ecuaţia Bratu. O primă ecuaţie fără parametri ajustabili a fost propusă de Bratu, 1947, [18]—[21]. Într-un sistem de coordonate log P_R, log T_R unde logaritmul este într-o bază oarecare, coordonatele punctului critic sînt coordonatele originei axelor. Într-un sistem de coordonate:

$$\pi = \log_{P_{N,R}} P_R$$

$$\theta = \log_{T_{N,R}} T_R \tag{24}$$

unde $P_{N,R}$ şi $T_{N,R}$ sînt presiunea şi temperatura redusă corespunzătoare punctului normal de fierbere, curba oricărui compus trece prin 2 puncte obligate: 1) originea, de coordonate (0,0), reprezentînd punctul critic, şi 2) punctul de coordonate (1,1) reprezentînd punctul normal de fierbere.

Tabelul 1

CONSTANTE AJUSTABILE ÎN ECUAȚIILE PENTRU DETERMINAREA PRESIUNII DE SATURAȚIE

Ecuația	Număr de constante ajustabile	Eroarea
Riedel	6	
Miller	5	
Frost — Kalkwarf	4	
Prausnitz-Chueh	4	$\leqslant 1\%$
Rankine-Kirchhoff	3	
Antoine	3	
Erpenbeck-Miller	3	
Wrede-August	2	
Antoine	2	
Riedel	2	
Riedel-Plank-Miller	2	$\leqslant 3\%$
Thek — Stiel	2	
Frost-Kalkwarf-Hamrin-Thodos	2	
Abrams-Massaldi-Prausnitz	2	
Bratu	—	$\leqslant 5\%$

Pe baza datelor experimentale, s-a demonstrat că diferitele curbe corespunzînd diverșilor compuși, se suprapun, nu doar în 2 puncte, ci pe toată lungimea lor. Există, deci, o curbă unică, a cărei ecuație este:

$$\lg(\pi + 1) = 0{,}301 \cdot \theta^{0{,}935} \qquad (25)$$

Singurele mărimi necesare sînt punctul critic și punctul normal de fierbere.

O altă ecuație fără parametri ajustabili a fost propusă de Oehley, 1961, [22]:

$$\lg P = \left(8{,}2 - 7{,}3/T_N^{0{,}093}\right)\left[1 - (T_N/T)^{1{,}2}\right] \qquad (26)$$

Pentru ecuația Oehley, se indică o eroare de aproximativ 1,5%, dar în temperatură, ceea ce, conform ecuației (26), poate duce la o eroare cu un ordin de mărime mai mare în presiunea de saturație.

Compararea ecuațiilor prezentate

Drahos, 1975, [23], Reid ș. a., 1977, [3], și Westmeir și Brandl, 1981, [24] au efectuat analize comparative privind precizia ecuațiilor pentru calculul presiunii de saturație. Surprinzător, toate ecuațiile sînt acceptabile. Eroarea cea mai mare o prezintă, desigur, ecuația (4). Ecuația Antoine nu poate fi utilizată pentru a extrapola peste presiuni de 1500 mm Hg. Celelalte ecuații nu prezintă un avantaj real, una față de alta. Doar din punctul de vedere al calculului numeric, ecuațiile Frost și Kalkwarf și Forst-Kalkwarf-Hamrin-Thodos sînt mai greoaie, deoarece necesită iterații, pe cînd celelalte sînt foarte ușor de mînuit. Pentru substanțele puternic polare, ecuația Thek-Stiel pare cea mai bună, dar nu în toate cazurile.

Reid, Prausnitz și Sherwood recomandă:

a) dacă $p < 10$ mmHg, nu se pot utiliza decît date experimentale;

b) dacă $p \in [10, 1500$ mmHg], se poate utiliza ecuația Antoine;

c) dacă $p \in [10$ mmHg, p critic], se poate utiliza ecuația Frost-Kalkwarf;

d) dacă fluidul este puternic polar, se poate utiliza ecuația Thek-Stiel.

În raport cu aceste ecuații, care prezintă parametri ajustabili ce trebuie identificați din date experimentale, ecuația Bratu are avantajul că nu necesită informații experimentale de echilibru lichid-vapori. Cu excepția apei și a presiunilor scăzute, care sînt cazuri patologice, eroarea ecuației Bratu este de sub 5%, făcînd-o atractivă pentru aplicațiile inginerești.

O sinteză a ecuațiilor enumerate este prezentată în tabelul 1.

Notații

a	— vezi ecuația (23)
A, B, C, D, E, F	— constante ale ecuațiilor pentru determinarea presiunii de saturație
H	— entalpia
P	— presiunea
R	— constanta universală a gazelor
S	— entropia
T	— temperatura absolută
U	— energia internă
V	— volumul
V_w	— volumul molar van der Vaals
z	— factor de compresibilitate
α	— vezi ecuația (11)
θ	— vezi ecuația (24)
π	— vezi ecuația (24)

Indici

R	— mărimea redusă
RN	— mărimea redusă la punctul normal de fierbere
V	— faza de vapori
L	— faza lichidă

Bibliografie

1. REID, R. C., „The Properties of Gases and Liquids"; McGraw Hill, N.Y., 1958.
2. REID, R. C. și SHERWOOD, T. K., „The Properties of Gases and Liquids", McGraw Hill, N.Y., 1966.
3. REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. și SHERWOOD, T. K., „The Properties of Gases and Liquids", McGraw Hill, N.Y., 1977.
4. WATSON, K. M., IEC, 35, 1943, p. 398.
5. STERNBERG, S., DANEȘ, F., „Termodinamică chimică aplicată", Ed. Academiei R.S.R., București, 1978.
6. GOTHARD, F. A., „Echilibre lichid-vapori", Ed. Academiei R.S.R., București, 1975.
7. THOMAS, L. H., MEATYARD, R., SMITH, H., DAVIES, G. W., J. Chem. Eng. Data **24**, 1979, p. 159.
8. ANTOINE, L., C. R. **107**, 681, 836 (1888).
9. RIEDEL, L., Chem. Ing. Tech., **26**, 1954, p. 83.
10. MILLER, D. G., J. Phys. Chem., **69**, 1965, p. 3209.
11. HAGGENMACHER, J. E., JACS, **68**, 1946, p. 1633.
12. THEK, R. E. și STIEL, L. I., AIChE J., **12**, 1964, p. 599.
13. FROST, A. A. și KALKWARF, D. R., J. Chem. Phys, **21**, 1953, p. 264.
14. HAMRIN, G. F. și THODOS, G., J. Chem. Phys., **35**, 1961, p. 899.
15. ERPENBECK, J. J. și MILLER, D. G., IEC, **51**, 1959, p. 329.
16. MIHAIL, R., Proiect de diplomă, conducător: Em. Bratu, Institutul Politehnic București, 1946.
17. ABRAMS, S. D., MASSALDI, H. A. și PRAUSNITZ, J. M., IEC-F, **13**, 1974, p. 259.
18. BRATU, E. A., Buletinul Institutului Național de Cercetări Tehnice, II, 1947, p. 36.
19. BRATU, E. A., „Operații și utilaje în industria chimică", Ed. Tehnică București, 1960—61.
20. BRATU, E. A., „Operații și utilaje în industria chimică", Ed. Tehnică București, 1969—70.
21. BRATU, E. A., „Operații unitare în ingineria chimică", Ed. Tehnică București, 1984.
22. OEHLEY, E., Chem. Zit., **85**, 1961 p. 913.
23. DRAHOS, J., Collect. Czech. Chem., **40**, 1975, p. 1.
24. WESTMEIER, S. și BRANDL H., Chem. Tech. (Leipzig), **33**, 1981, p. 135.

VALERIU V. JINESCU

Principiul energiei critice

C.Z.: 621.3.016.4

Se fac unele consideraţii cu privire la utilizarea conceptului de energie în ştiinţă şi în tehnică. Apoi, pe baza unor fapte experimentale cunoscute, se enunţă principiul energiei critice şi se scrie relaţia generală corespunzătoare. În final, pe baza principiului energiei critice se obţin expresiile generale ale grupărilor critice de sarcini, care se aplică, apoi, la cîteva cazuri particulare de solicitări mecanice.

Some considerations are made on the use of the concept of energy in science and technique. On the basis of some known experimental facts, the principle of critical energy and the corresponding general relation are written. In the end, on the basis of the critical energy principle, the general expressions of the critical groupings of charges are obtained and then applied to some particular cases of mechanical stress.

В начале излагаются некоторые соображения о применении понятия энергии в науке и технике. Затем, на основе известных опытных фактов дается определение принципа критической энергии и приводится соответствующее общее уравнение. Под конец, на основе этого принципа получаются общие выражения критических групп нагрузок, которые затем прилагаются к некоторым частным случаям механической нагрузки.

Energia, sub diversele ei forme, a fost utilizată încă din timpuri străvechi (energia mecanică, energia eoliană, căldura, energia soarelui etc.). Cu trecerea timpului, pe măsura cercetării sistematice, în profunzime, a lumii materiale, a crescut continuu numărul formelor de energie cunoscute omului.

Astăzi, se poate spune că orice „corp material", la orice scară s-ar găsi (nucleară, atomică, moleculară, macroscopică, supramacroscopică), este purtătorul unei anumite cantităţi de energie, iar interacţiunile, la orice nivel s-ar produce, reprezintă interacţiuni energetice.

Energia se pune în evidenţă în decursul interacţiunilor.

Forma de energie sesizată depinde de natura acţiunii omului asupra mediului înconjurător (mecanică, electrică, chimică, magnetică, termică etc.).

Deci, oricare dintre procesele fizice, chimice, biologice etc. cunoscute constă, în esenţă, din interacţiuni energetice şi este urmarea unor asemenea interacţiuni.

Pentru a se produce un anumit proces, el trebuie să fie *activat;* activarea lui se face *cu o anumită cantitate de energie;* forma de energie utilizată depinde de natura procesului care urmează a se produce. Deci, interacţiunile energetice, ca urmare a *neuniformităţii cîmpului de energie*, stau la baza mişcării materiei.

Dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Mecanică.

Se poate considera că:

— mişcarea mecanică se referă la deplasarea corpurilor macroscopice (mecanica solidelor) şi a planetelor, stelelor etc. (mecanică cosmică);

— mişcarea fizică obişnuită se referă la procesele care derivă din interacţiuni energetice la nivel molecular;

— mişcarea chimică se referă la procesele energetice care se petrec la nivelul atomilor, în cursul formării moleculelor;

— mişcarea cuantică cuprinde procesele energetice de la nivel subatomic (nuclear).

În diferitele capitole ale ştiinţei, exprimarea unor mărimi caracteristice desfăşurării unor fenomene, procese etc. s-a făcut, uneori, cu utilizarea conceptului de energie.*

Astfel, constanta vitezei de reacţie, k, la formarea unui produs prin reacţia moleculelor unor reactanţi, este exprimată de ecuaţia lui Svante Arrhenius (1889) astfel:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (1)$$

în care:

A este un factor constant;

E — energia de activare (pe mol) a reacţiei;

T — temperatura, K;

* Utilizarea conceptului de energie la efectuarea bilanţurilor energetice este evidentă şi nu se vor face referiri la aceasta în continuare.

R — 8,3146 J/mol;
K — constantă universală.

Ideea exprimată în relația (1) a stat la baza formulării unor relații pentru desfășurarea unor fenomene fizice. De exemplu, *durata pînă la ruperea unui material*, t_r, solicitat în condiții de fluaj, rezultată din relația [2]:

$$t_r = \left(\frac{t_0}{\sigma_0^n}\right) \cdot \exp. \left(\frac{E}{RT}\right), \tag{2}$$

în care $A = \frac{\sigma_0^n}{t_0}$ este o constantă dependentă de tensiunea, σ_0, aplicată materialului. Deoarece energia de activare a procesului de rupere, E, este o constantă pentru un material dat, din relația (2), în urma logaritmării, rezultă:

$$T \cdot (C + \ln t_r) = B \tag{3}$$

în care: $C = \ln A$, iar $B = \frac{E}{R} = \text{const.}$ este așa-numitul parametru Larson-Miller. Relația (3) se utilizează pentru determinarea duratei pînă la rupere la $\sigma = \text{const.}$, cînd se trece, de exemplu, de la condițiile T_1 și $t_{r,1}$ la temperatura T_2, pentru care se calculează durata $t_{r,2}$, conform egalității:

$$T_1 (C + \ln t_{r,1}) = T_2 (C + \ln t_{r,2}) = \ldots = T_n (C + \ln t_{r,n}) = \text{const.}$$

Influența temperaturii asupra viscozității fluidelor, μ, se pune în evidență, de asemenea, cu ajutorul unei relații de forma ecuației lui Arrhenius:

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp. \left(\frac{E}{RT}\right), \tag{4}$$

în care μ_0 este o constantă măsurată în unități de viscozitate; E — energia de activare a curgerii vîscoase.

Pentru fluidele cu comportare nenewtoniană, energia de activare depinde de modul de desfășurare a procesului de curgere:

— curgere la tensiune de forfecare constantă ($\tau = \text{const.}$), cînd:

$$\mu = \mu_{0,\tau} \exp. \left(\frac{E_\tau}{RT}\right)$$

— curgere la reopantă (gradient de viteză) constantă ($\dot{\gamma} = \text{const.}$), cînd:

$$\mu = \mu_{0,\dot{\gamma}} \exp. \left(\frac{E_{\dot{\gamma}}}{RT}\right)$$

în care:

E_τ; $E_{\dot{\gamma}}$ reprezintă energia de activare a curgerii la tensiune constantă și, respectiv, la reopantă constantă;

$\mu_{0,\tau}$; $\mu_{0,\dot{\gamma}}$ — constantele corespunzătoare.

S-a demonstrat că [3]:

$$\frac{E_\tau}{E_{\dot{\gamma}}} = 1 - \dot{\gamma} \cdot \left(\frac{\delta \mu}{\delta \tau}\right)_T \tag{5}$$

Pentru un anumit fluid cu comportare nenewtoniană descrisă de ecuația Ostwald de Waele ($\tau = m \cdot \dot{\gamma}^\nu$):

$$\frac{E_\tau}{E_{\dot{\gamma}}} = \frac{1}{\nu}$$

Pentru topiturile de materiale polimerice ($\nu < 1$), $E_\tau > E_{\dot{\gamma}}$, iar pentru unele materiale ceramice ($\nu > 1$), $E_\tau < E_{\dot{\gamma}}$. Pentru fluidele newtoniene ($\nu = 1$), $E_\tau = E_{\dot{\gamma}}$.

Pentru a caracteriza echilibrul compușilor la nivel molecular, atomic sau nuclear, se utilizează noțiunea de energie de legătură [1, 4]; în domeniul mecanicii cuantice, interacțiunile sînt apreciate prin nivelul energiilor care intervin etc.

Extinderea utilizării conceptului de energie în analiza diferitelor fenomene, procese fizice, chimice etc. ar permite o tratare unitară a acestora. Prin aceasta s-ar utiliza o mărime *etalon unică*, *energia*, pentru cauză și pentru efectul ei, indiferent de natura acțiunii.

În cele ce urmează se pune în evidență cît de fertilă este utilizarea conceptului de energie la determinarea *grupărilor critice de sarcini*. În acest scop, se enunță întîi principiul energiei critice.

Principiul energiei critice

Unele experimente au pus în evidență faptul că anumite procese fizice, chimice etc. încep a se desfășura numai după ce a fost absorbită o anumită cantitate de energie. De exemplu, pentru descompunerea unei molecule în componentele ei,

$$AB \rightarrow A + B$$

trebuie să se furnizeze o cantitate de energie egală cu energia de legătură.

Este știut că pentru a extrage un electron dintr-un metal, electronului trebuie să i se transfere o anumită cantitate de energie. Energia minimă necesară este *energia de extracție*, E_e. În cazul atomilor izolați, un foton al unei unde incidente poate smulge un electron din atom, *numai dacă* cedează acestuia o cantitate de energie superioară *energiei de ieșire*, E_i [5].

Existența unei *ordonări a nivelelor de energie* caracteristice structurii atomului vine în sprijinul ideii unor *stări energetice critice*.

La scară macroscopică, *unele* transformări ale substanțelor se petrec la temperaturi fixe, caracteristice. Acestea corespund, de fapt, acumulării unei anumite cantități de energie termică. De exemplu, un corp solid cristalin se topește la o anumită temperatură, T_t, corespunzătoare acumulării unei anumite cantități de energie termică, calculată față de temperatura de 0 K.

Energia termică specifică corpului cristalin (energia necesară unității de masă) pentru topire este:

$$\mathcal{E}_t = \int_0^{T_t} c \cdot dT + \lambda_t \tag{a}$$

în care:

$c = c(T)$ este căldura specifică;

λ_t — căldura latentă de topire;

T — temperatura, K.

Energia specifică, termică, necesară vaporizării unei substanțe cristaline, calculată, de asemenea, față de 0 K este:

$$\mathcal{E}_v = \mathcal{E}_t + \int_{T_t}^{T_v} c \cdot dT + \lambda_v \tag{b}$$

în care

T_v este temperatura de vaporizare;

λ_v — căldura latentă de vaporizare.

Prin urmare, cele două transformări de stare, *la o presiune dată*, sînt caracterizate de valori fixe ale energiei termice acumulate; acestea reprezintă cele două *niveluri critice ale energiei acumulate*, pentru un corp solid cristalin.

Cu creşterea presiunii, cresc valorile temperaturilor de topire şi de vaporizare, ceea ce face să crească $\mathcal{E}_t$ şi $\mathcal{E}_v$. Deci, într-un interval de presiuni $p \in [p_1, p_2]$, $\mathcal{E}_t$ şi $\mathcal{E}_v$ nu au cîte o singură valoare, ci cîte un spectru de valori critice.

Pentru un corp dintr-un material amorf:

$$\mathcal{E}_t = \int_0^{T_{t,f}} c \cdot \mathrm{d}T$$

iar:

$$\mathcal{E}_v = \mathcal{E}_t + \int_{T_{t,f}}^{T_{v,f}} c \cdot \mathrm{d}T = \int_0^{T_{v,f}} c \cdot \mathrm{d}T$$

deoarece asemenea materiale nu au temperaturi fixe de topire şi, respectiv, de vaporizare, ci intervale de temperatură în care se produc aceste transformări; $T_{t,f}$; $T_{v,f}$ — temperatura la sfîrşitul intervalului de topire, respectiv de vaporizare.

Un corp începe să alunece pe un plan orizontal, numai după ce energia mecanică aplicată, în sensul dorit al deplasării, depăşeşte o anumită valoare minimă, egală cu lucrul mecanic al forţei de frecare.

Un corp poate fi ridicat pe direcţia cîmpului gravitaţional numai după ce energia aplicată (în sensul dorit) depăşeşte energia corespunzătoare inerţiei (reluctanţei) corpului etc.

În ingineria mecanică, starea-limită la solicitarea spaţială a unui corp se determină cu ajutorul teoriilor de rezistenţă. Una dintre aceste teorii, a IV-a, mult utilizată, porneşte de la ideea că starea-limită sau critică la solicitarea spaţială este atinsă atunci cînd energia totală de variaţie a formei corpului devine egală cu valoarea ei limită, $E_{\lim}$, de la solicitarea uniaxială:

$$\sum_{i,j=1}^{3} (E_f)_{i,j} = E_{\lim} \qquad (6)$$

în care $(E_f)_{ij}$ este energia de variaţie a formei corespunzătoare componentei τ_{ij} a deviatorului tensorului tensiunii.

Deci, starea-limită este determinată de acumularea în material a unei anumite cantităţi de energie de deformare.

În cazul solicitării la oboseală termică (solicitarea termociclică a materialelor metalice), starea-limită se consideră atinsă atunci cînd suma cantităţilor de energie acumulate de material (ca urmare, a deformărilor plastice succesive), la fiecare ciclu, ΔE_n, devine egală cu energia acumulată pînă la rupere, la solicitarea de întindere uniaxială, E_r:

$$\sum_{n=1}^{N} \Delta E_n = E_r \qquad (7)$$

Rezultă deci, că, în general, atingerea unei anumite stări critice sau limită este posibilă numai dacă cantitatea de energie acumulată de corp este cel puţin egală cu valoarea critică a energiei, E_{cr}, corespunzătoare fenomenului, procesului fizic, chimic etc. considerat.

Se poate, deci, enunţa următorul *principiu al energiei critice:* în desfăşurarea unui fenomen, proces fizic, chimic, biologic etc., starea critică se atinge atunci cînd suma energiilor, E_j, transferate incintei în care se desfăşoară fenomenul devine egală sau depăşeşte valoarea energiei critice, E_{cr}, caracteristică procesului sau fenomenului analizat. Deci, la limită:

$$\sum_j E_j = E_{cr} \qquad (8)$$

Deoarece valoarea energiei critice este o constantă, independentă de tipul solicitării, relaţia (8) se scrie sub forma:

$$\sum_j \frac{E_j}{E_{cr,j}} = 1{,}0 \qquad (9)$$

Deoarece unele acţiuni exterioare se opun sensului urmărit al evoluţiei procesului considerat, relaţia (9) devine:

$$\sum_j \frac{E_j}{E_{cr,j}} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = 1{,}0 \qquad (10)$$

în care P este o sarcină care acţionează în sensul atingerii stării critice; P_j are semnificaţia sarcinii generalizate, iar:

$$\operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) =$$

$$= \begin{cases} +1, \text{ dacă } P_j \text{ acţionează în sensul lui } P; \\ -1, \text{ dacă } P_j \text{ acţionează în sens contrar lui } P. \end{cases}$$

Relaţia (10) reprezintă o exprimare generalizată a principiului energiei critice.

Rezultate ale utilizării principiului energiei critice

Încă înainte de a fi enunţată sub forma prezentată aici, ideea cuprinsă în principiul energiei critice a fost aplicată la determinarea grupărilor critice de sarcini în cazul pierderii stabilităţii [6].

În cele ce urmează, se consideră un corp dintr-un material cu comportare neliniar elastică la solicitări mecanice, descrisă de relaţiile:

$\sigma = A \cdot \varepsilon^a$ — la solicitarea cu tensiuni normale;

$\tau = B \cdot \gamma^b$ — la solicitarea cu tensiuni de forfecare.

În relaţiile anterioare, A; B; a şi b sînt constante de material; ε — deformaţie specifică; γ — lunecare specifică.

Energia specifică (energia pe unitatea de volum de material) de deformare are expresiile:

$$\mathcal{E}_v = \int \sigma \cdot \mathrm{d}\varepsilon = \frac{\sigma^{1/a+1}}{\left(\frac{1}{a}+1\right) \cdot A^{1/a}}$$ — pentru variaţia volumului corpului;

$$\mathcal{E}_f = \int \tau \cdot \mathrm{d}\gamma = \frac{\tau^{1/b+1}}{\left(\frac{1}{b}+1\right) \cdot A^{1/a}}$$ — pentru variaţia formei corpului.

Relaţii similare se scriu şi pentru energiile specifice critice corespunzătoare, $\mathcal{E}_{v,cr}$ şi $\mathcal{E}_{f,cr}$, astfel că, în acest caz, relaţia (10) devine:

$$\sum_j \frac{\mathcal{E}_{v,j}}{(\mathcal{E}_{v,cr})_j} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \sum_k \frac{\mathcal{E}_{f,k}}{(\mathcal{E}_{f,cr})_k} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = 1{,}0. \tag{11}$$

Ţinînd seama de expresiile pentru $\mathcal{E}_v$ şi $\mathcal{E}_f$, se obţine:

$$\sum_j \left(\frac{\sigma_j}{\sigma_{cr,j}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{\sigma_j}{\sigma}\right) + \sum_k \left(\frac{\tau_k}{\tau_{cr,k}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{\tau_k}{\tau}\right) = 1{,}0 \tag{12}$$

Relaţia (12) se poate aplica oricărui tip de solicitare mecanică, precum şi solicitărilor cu sarcini de tip sau de natură diferită, însă a căror acţiune se referă la acelaşi tip de proces: rupere; pierderea stabilităţii (flambaj), deformare limitată etc.

De exemplu, în cazul solicitării compuse la oboseală izotermă prin cicluri simetrice de încovoiere şi de răsucire (fig. 1), din relaţia (12) rezultă:

$$\left(\frac{\sigma_v}{\sigma_{v,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\tau_v}{\tau_{v,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} = 1{,}0 \tag{13}$$

Starea critică, în acest caz de solicitare, este dată de relaţia: $\sigma_{v,cr} = \sigma_{-1}$ şi $\tau_{v,cr} = \tau_{-1}$.

Pentru un corp din material liniar elastic ($a = b = 1$), relaţia (13) devine:

$$\left(\frac{\sigma_v}{\sigma_{-1}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_v}{\tau_{-1}}\right)^2 = 1{,}0 \tag{14}$$

ceea ce reprezintă ecuaţia lui Gough şi Pollard, dedusă experimental.

În cazul solicitării la oboseală prin ciclu asimetric (fig. 2), energia specifică totală acumulată de corpul supus solicitării poate fi scrisă ca suma dintre energia specifică corespunzătoare tensiunii medii, $\mathcal{E}(\sigma_m)$ şi energia specifică pentru producerea amplitudinii σ_v a tensiunii, $\mathcal{E}(\sigma_v)$. În acest caz, pentru un material cu comportare elastică neliniară, din relaţiile (11) şi (12) se obţine:

$$\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\sigma_v}{\sigma_{v,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} = 1{,}0 \tag{15}$$

în care stările critice (limită) pentru tensiunea medie σ_m şi, respectiv, pentru amplitudinea tensiunii, σ_v, sînt diferite:

$$\sigma_{m,cr} = \sigma_c \text{ iar } \sigma_{v,cr} = \sigma_{-1}.$$

Ca urmare, relaţia (15) devine :

$$\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\sigma_v}{\sigma_{-1}}\right)^{\frac{1}{a}+1} = 1{,}0 \tag{16}$$

Relaţiile (15) şi (16), obţinute pe baza principiului energiei critice, au un mare grad de generalitate şi circumscriu domeniile de valabilitate a unor relaţii

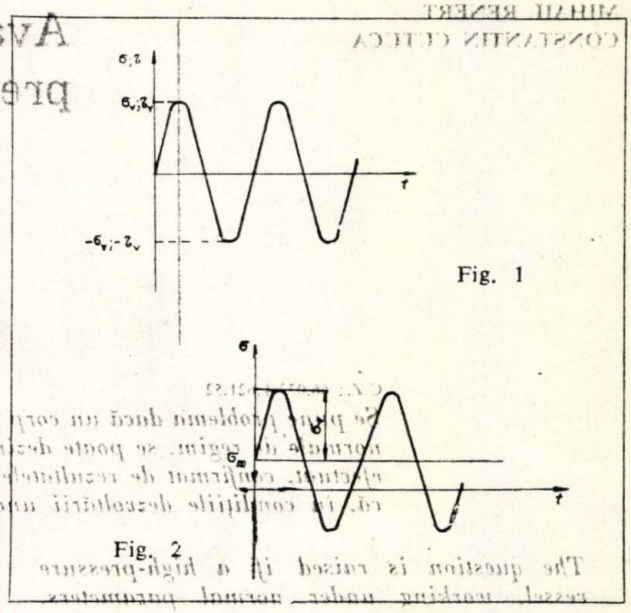


Fig. 1

Fig. 2

cunoscute. Astfel, pentru $a = 1$ (material cu comportare liniar — elastică), se obţine relaţia lui Buzdugan [7],

$$\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_v}{\sigma_{-1}}\right)^2 = 1{,}0 \tag{17}$$

care, la rîndul ei, circumscrie domeniul de valabilitate a relaţiei Soderberg:

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_c} + \frac{\sigma_v}{\sigma_{-1}} = 1{,}0 \tag{18}$$

Relaţia (18) se poate obţine din relaţia (16), pentru $\frac{1}{a} = 0$ (corp din material perfect rigid).

Alte relaţii pentru grupările critice de solicitări, în cazul diferitelor combinaţii de sarcini, pot fi relativ uşor stabilite, pe baza relaţiei generale (10). Asemenea grupări au fost deduse şi sînt expuse în lucrarea [8].

Concluzii

Principiul energiei critice enunţat şi exprimat sintetic de relaţia generalizată (10) a permis rezolvarea relativ simplă a dificilei probleme a grupărilor de sarcini. Trebuie remarcat faptul că aplicarea acestui principiu se poate face atît pentru sarcini de aceeaşi natură, însă de tipuri diferite (de exemplu, sarcini mecanice; forţe; momente încovoietoare; momente de torsiune; presiuni etc.), cît şi pentru sarcini de natură diferită (de exemplu, sarcini mecanice; sarcini termice; sarcini electromagnetice etc.).

Bibliografie

1. PAULING, L., „Chimie generală", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1972, p. 527.
2. LEPIN, G. F., „Polzucesti metailov i kriterii jaroprocinosti", Metalurghia, Moscova, 1976, p. 148.
3. JINESCU, V. V., „Proprietăţile fizice şi termomecanica materialelor plastice", II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1979, p. 161.
4. NENIŢESCU, C. D., „Chimie organică", I, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974.
5. POPESCU, I. M., „Fizică", II, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983, p. 44.
6. JINESCU, V. V., Rev. Chim. 33, nr. 1, 1982, p. 70.
7. BUZDUGAN, G., Studii şi cercetări de mecanică aplicată, XIV, nr. 4, 1963, p. 827.
8. JINESCU, V. V., Construcţia de maşini, XXXV I, nr. 8 şi nr. 12, 1984.

861

MIHAIL RENERT
CONSTANTIN CUTUCA

Avaria unui corp de înaltă presiune

C.Z.: 66.073.4:621.52

Se pune problema dacă un corp de înaltă presiune, lucrînd în condiţii normale de regim, se poate dezintegra, cu formare de schije. Calculul efectuat, confirmat de rezultatele analizei împrăştierii schijelor, arată că, în condiţiile dezvoltării unor fisuri, aceasta este posibilă.

The question is raised if a high-pressure vessel, working under normal parameters, could explode into a number of fragments. The calculus performed, corroborated with fragment scattering analysis, shows that such an event is effectively possible, as a consequence of crack development.

Ставится вопрос если тело высокого давления, работающее в нормальных условиях, может разлагаться с образованием осколок. Проведенный расчет, подвердившийся результатами анализа рассеяния осколок показывает, что в условиях развития трещин данный случай возможен.

Într-o instalaţie de sinteză a amoniacului, separatorul de amoniac — recipient sub presiune înaltă, lucrînd la temperaturi criogenice, montat orizontal — s-a dezmembrat brusc, într-un mare număr de fragmente de mase diferite. Avaria a avut loc în regim normal de funcţionare a instalaţiei, fără nici o perturbare anterioară evenimentului, aşa cum a arătat cercetarea minuţioasă a tuturor înregistrărilor şi cum a rezultat şi din declaraţiile personalului. S-a pus totuşi problema, dacă o astfel de explozie a fost posibilă fără creşterea necontrolată a presiunii din interiorul separatorului, la valori periculoase.

Ţinînd seama de faptul că sînt cunoscute cazuri de rupere fragilă, bruscă, a unor obiecte ca cel în cauză, cu propagare rapidă a fisurilor, la niveluri de solicitare (niveluri de tensiuni) în perete sub cele admise în calculul de rezistenţă [1], s-a emis ipoteza că a avut loc o fisurare bruscă, permiţînd descărcarea tot bruscă, practic instantanee, a gazului aflat sub presiune în separator. Datele problemei sînt cele din tabelul 1.

Evaluare teoretică (balistica interioară)

Energia dezvoltată de amestecul de gaze, considerat inert, prin expansiunea adiabatică instantanee, de la presiunea P_1 la presiunea atmosferică P_0 este:

$$E = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1}\left[1 - \frac{1}{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}\right] \qquad (1)$$

Tabelul 1

DATELE PROBLEMEI

Nr.	Date geometrice
1	*Corpul separatorului* Cilindru, diametrul interior = 2 m, lungimea = 6,648 m, cu două capete semisferice, cu diametrul interior = = 2,030 m. Volum (V) = 25,25 m³.
2	*Volumul ocupat de gaz* 52% din volumul corpului: $V_1 = 0{,}52 \times 25{,}25 = 13{,}13 m^3$
	Parametri de regim
3	*Presiunea de lucru* în momentul incidentului 14,2 N/mm² suprapresiune, respectiv. $P = 1{,}43 \times \times 10^7 \times 0{,}980665 = 1{,}40235 \times 10^7 N/m^2$
4	*Presiunea atmosferică* $P_0 = 1{,}033 \times 0{,}980665 = 1{,}013 \times 10^5 N/m^2$
5	*Temperatura de intrare a gazului* —21°C
6	*Compoziţia gazului*, % vol. N_2/21,01; Ar/3,08; H_2/63,34; CH_4/10,52; NH_3/2,05
7	*Exponentul adiabatic* $\gamma = C_p/C_{vm} = 26{,}09/21{,}499 = 1{,}2135$, unde: C_p = 26,09kJ/kmol.K şi C_{vm} = 21,499 kJ/kmol.K, la —21°C şi $P_1 = 1{,}40235 \times 10^7 N/m^2$, pentru amestecul de gaze, conform pct. 6, calculat cu formulele: $C_{v1} = 5/2R$ pentru gaze biatomice (N_2 şi H_2); $C_{v2} = 3/2R$ pentru argon; $C_{v3} = 6/2R$ pentru NH_3; $C_{v4} = 7/2R$ pentru CH_4, valoarea constantei universale a gazelor fiind R = 8,32 kJ/kmol.K

Prof. ing. MIHAIL RENERT. Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Mecanică.
Ing. CONSTANTIN CUTUCA, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.

Aşadar, fluidul începe prin a utiliza modelul (9). Dacă $\sigma_1 < 0$, acest prim model este singurul utilizat. În caz contrar, dacă $\sigma_1 > 0$, sistemul trece la utilizarea alternativă a modelului (10). În astfel de cazuri, fluidul va evolua fie în conformitate cu modelul φ_1, cu probabilitatea π_1, fie în conformitate cu modelul φ_2, cu probabilitatea π_2.

Se poate calcula coeficientul Lyapunov mediu: $\sigma_{12} = \pi_1\sigma_1 + \pi_2\sigma_2$.

Dacă $\sigma_{12} < 0$, sistemul se va stabiliza la al doilea nivel de condiţionare. În caz contrar, fluidul trece şi la utilizarea alternativă a modelului (11).

Şi în acest caz, se poate calcula un coeficient mediu: $\sigma_{123} = \pi_1\sigma_1 + \pi_2\sigma_2 + \pi_3\sigma_3$. Cu π_i, se notează probabilitatea modelului φ_i. Dacă $\sigma_{123} > 0$, sistemul trece la utilizarea celui de-al patrulea model.

Partea experimentală

În literatură, sînt descrise numeroase experienţe privind stabilitatea curgerii între doi cilindri aflaţi în mişcare (problema Taylor-Couette), stabilitatea convecţiei termice într-un strat de fluid încălzit la partea inferioară (problema Benard), stabilitatea reacţiilor chimice oscilante etc.

Astfel de experienţe au fost interpretate cu ajutorul subrutinelor de transformare Fourier rapide (FFT), care permit evidenţierea principalelor componente periodice ale mişcării fluidelor. Puterea spectrală se calculează cu relaţia $P_\omega = 10 \log_{10} \sqrt{a_\omega^2 + b_\omega^2}$, unde a_ω şi b_ω sînt coeficienţii corespunzători frecvenţei ω, din dezvoltarea în serie Fourier a funcţiei înregistrate.

Experienţe proprii, deosebit de simple, au pus în evidenţă tranziţia la turbulenţă în cristale lichide aflate în cîmp electric. Instalaţia experimentală a cuprins un laser, de tipul HNA 188-1, doi polaroizi, o celulă cu cristal lichid, un fotomultiplicator, de tipul EM1-QB58, un amplificator de curent continuu, TR 1452, şi un înregistrator, de tipul MTA-CUTES 2. Lumina razei laser este difuzată de cristalul lichid, ale cărui mişcări duc la schimbări ale poziţiei moleculelor şi, în consecinţă, la variaţii ale intensităţii transmise. Temperatura a fost menţinută la valoarea constantă de 35° C. Intensitatea cîmpului electric a fost variată, prin ridicarea tensiunii, de la 40 la 140 V. Au fost trasate grafic spectrele de puteri ale intensităţii luminii difuzate, pentru diverse valori ale tensiunii.

Simulări numerice

Au fost efectuate simulări numerice, cu modelul alcătuit de ecuaţiile (9—11). S-a considerat că modelul funcţionează la primul nivel de condiţionare şi la al treilea nivel de condiţionare. În acest ultim caz, în descrierea procesului au fost implicate, în mod aleator, toate cele trei modele. Într-o primă variantă, s-au acordat probabilităţi egale, $\pi_1 = \pi_2 = \pi_3 = 1/3$, fiecărui model.

Au fost generate aleator numeroase seturi de valori ale parametrilor a, b, c. Pentru fiecare alegere, au fost efectuate 64 sau 128 de iteraţii şi s-a obţinut vectorul $(\overline{v}(n), u_2(n), u_3(n))$. Cu ajutorul subrutinei FFT, au fost calculate spectrele şi puterile spectrale corespunzătoare.

Concluzii

Spectrele de puteri ale înregistrărilor experimentale pun în evidenţă cîteva frecvenţe caracteristice, distincte. Fiecare nouă frecvenţă, f_m, corespunde unui nou model, deci, unui nou nivel de condiţionare (mai exact, frecvenţa f_i corespunde modelului φ_i). Coexistenţa frecvenţelor este o consecinţă a coexistenţei modelelor şi justifică aspectele de neunicitate din comportarea fluidului.

Un fenomen interesant, pus în evidenţă atît de experienţe, cît şi de simulările numerice, este alternanţa regimurilor haotice şi cvasistaţionare de curgere. Simulările numerice pentru diferite seturi de valori a, b, c, evidenţiază modul în care un model (9) stabilizat se destabilizează ireversibil, datorită intervenţiei modelelor (10) şi (11). Este, de exemplu, cazul valorilor $a = 1.34993$; $b = 0.349929$ şi $c = 0\,883.267$

Un alt fenomen observat este cel de periodicitate în timp a puterilor spectrale, corespunzătoare unei anumite frecvenţe. Se constată, prin înregistrări de durată, că au loc variaţii periodice ale puterilor emise. Fenomenul este datorat faptului că diferitele modele, deci, diferitele frecvenţe sînt implicate cvasiperiodic în desfăşurarea globală a procesului.

Simulările numerice la nivelul 1 de condiţionare şi unele simulări la nivelul 3 (de exemplu, pentru $a = 1.37140$; $b = 0.65697$; $c = 0.097885$, au pus în evidenţă frecvenţele subarmonice $f_{1/2}$, $f_{1/4}$, ... $f_{1/2^n}$. Acestea reprezintă elemente de bază ale tranziţiei la turbulenţă. Specific pentru modelul prezentat în lucrare este faptul că astfel de frecvenţe caracterizează fiecare dintre nivelele implicate.

În general, experienţele şi simulările de la nivelul 3 de condiţionare au evidenţiat în spectre benzi detaşate puternic şi nu frecvenţe foarte înguste. Aşadar, efectul coexistenţei modelelor îl constituie lărgirea liniilor spectrale. Subrutine FFT cu putere de rezoluţie mare au arătat că unele dintre aceste benzi sînt alcătuite din frecvenţe foarte înguste şi foarte apropiate.

Deşi încă insuficient dezvoltate, metodele de studiu al spectrelor de curgere au, deja, numeroase aplicaţii, în precizarea regimurilor de curgere, calculul puterilor necesare şi elaborarea unor tehnici de influenţare a proceselor, pe baza cunoaşterii mecanismului.

Bibliografie

1. BRATU EM. A. „Operaţii unitare în ingineria chimică", vol. 1, 2 Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.
2. JINESCU, GH., Procese hidrodinamice şi utilaje specifice în industria chimică", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
3. KRAICHNAN, R. H., The Closure Problem of Turbulence Theory, Proc. Symp. Appl. Math., 13, Providence, 1962.
4. HINZE, E., „Turbulence", Mc. Graw — Hill, London, 1975
5. COLLET, P., şi ECKMANN, J. P., „Iterated Maps an the Interval as Dynamical Systems, Progress in Physics", vol. 1, Birkhauser, Basel, 1980.
6. CUCULESCU, I. şi IORDACHE, O., „Probabilităţi şi procese stochastice — aplicaţii în ingineria chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.
7. LICHTENBERG, A. J., şi LIEBERMAN, M. A., Regular and Stochastic Motion; Springer, New York, 1983.

GHEORGHIȚA JINESCU
OCTAVIAN IORDACHE

Tranziția la turbulență—spectrul de puteri al vitezelor

C.Z.: 532.78:66.001.57

Lucrarea prezintă o abordare a problemei tranziției la turbulență. Sînt evidențiate bazele fizice ale structurii polistochastice a modelelor întrebuințate. Unele simulări numerice sînt comparate cu rezultate experimentale, privind stabilitatea curgerii în cristale lichide.

The aim of the paper is to present an approach of the problem of the onset of turbulence. The physical bases of the polystochastic framework of the used models are emphasized. Some numerical experiments and experimental supports concerning the instabilities in liquid crystals are considered, in detail.

В работе затрагивается проблема перехода к турбулентности. Подчёркиваются физические основы полистохастической структуры применямых моделей. Некоторые симулирования сравниваются с экспериментальными результатами по устойчивости течения в жидких кристаллах.

Determinarea condițiilor de stabilitate a curgerii reprezintă una dintre problemele cele mai dificile din mecanica fluidelor. Interesul de care se bucură problematica tranziției la turbulență este datorat importanței practice a cunoașterii cît mai precise a regimului hidrodinamic al operațiilor de transfer [1].

În modelarea tranziției la turbulență, trebuie luate în considerare caracteristicile specifice fenomenului, ca, de exemplu: variațiile extrem de complicate ale vitezelor, instabilitatea la micile perturbații, ireproductibilitatea experiențelor, caracterul ierarhic al regimurilor de funcționare cvasistabilă în funcție de valorile criteriilor de similitudine hidrodinamică.

Problema închiderii

Curgerea turbulentă este caracterizată de un cîmp aleator al vitezelor. Acest cîmp este determinat statistic de sistemul complet de repartiții multidimensionale de probabilități pentru viteze, într-un anumit număr de puncte din spațiu. Deoarece o astfel de repartiție este determinată de setul complet de corelații de diverse ordine ale vitezelor, rezultă că descrierea cîmpului turbulent de viteze se bazează pe cunoașterea unui număr infinit de corelații. Dar, datorită caracterului neliniar al ecuațiilor Navier-Stokes, variația în timp a corelației de ordinul m depinde de corelația de ordinul $m+1$. Așadar, nu se pot studia separat corelațiile de un anumit ordin și se pune problema închiderii sistemului infinit de corelații.

Într-o primă categorie de încercări de soluționare a problemei închiderii, au fost propuse, pe baza modelelor fizice, diverse relații pentru corelațiile de anumite ordine. De exemplu, în modelul lui Prandtl, corelația de ordinul doi este legată de viteza medie a fluidului [2, 4].

Alte metode de abordare a problemei închiderii se bazează pe diverse scheme de aproximare a soluției sistemului de ecuații pentru corelații.

În lucrare se face o prezentare a sistemului de ecuații care apare în problema închiderii [3].

Se consideră cîmpul de viteze $v_i = \overline{v_i} + u_i$, unde $\overline{v_i}$ este viteza medie, iar u_i reprezintă viteza fluctuațiilor turbulente. Se poate face descrierea mărimilor u prin setul infinit de medii:

$$\overline{u_i(x,t)\,u_j(x',t')} = u_{ij}; \quad \overline{u_i(x,t)u_j(x',t')u_m(x'',t'')} = u_{ijm} \qquad (1)$$

Evoluția unui fluid aflat în curgere este dată de ecuația Navier-Stokes [1, 2]:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu\nabla^2\right) v_i = -v_m \frac{\partial v_i}{\partial x_m} - \frac{\partial p}{\partial x_i} \qquad (2)$$

unde:

ν este viscozitatea;
p — presiunea;
v_i și v_m — viteze.

O formă echivalentă a ecuației (2) este:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu\nabla^2\right) v_i = -\frac{1}{2} P_{imn}(\nabla)(v_m v_n) \qquad (3)$$

unde:

$$P_{imn}(\nabla) = \left(\delta_{im} - \nabla^{-2}\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_m}\right)\frac{\partial}{\partial x_n} + \left(\delta_{in} - \nabla^{-2}\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_n}\right)\frac{\partial}{\partial x_m}$$

$$\nabla^{-2} f(x) = -(4\pi)^{-1}\int |x - x'|^{-1} f(x')d^3x'$$

Prof. dr. ing. GHEORGHIȚA JINESCU și dr. ing. OCTAVIAN IORDACHE, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

Se face presupunerea că ecuaţiile Navier-Stokes descriu şi cîmpul de viteze turbulent.

Procedeul de rezolvare a problemei turbulenţei prin metode numerice este următorul: se presupune o viteză medie $\overline{v}$ şi un set de corelaţii iniţiale. Cu ajutorul ecuaţiei (2), se obţine descrierea cîmpului de viteze. Dacă este nevoie, valorile obţinute sînt prelucrate pentru a obţine medii de diverse ordine.

Această metodă nu este practică, datorită dificultăţilor de a obţine informaţii asupra naturii dinamice a turbulenţei din masa de calcule rezultate.

Se prezintă, în continuare, o metodă prin care se obţin direct doar corelaţiile de acele ordine care interesează.

Prin medierea ecuaţiei (3), se obţine setul de ecuaţii:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu\nabla^2\right)\overline{v_i} + \frac{1}{2}P_{imn}(\nabla)\,(\overline{v_m v_n}) = -\frac{1}{2}P_{imn}(\nabla)u_{mn}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu\nabla^2\right)u_{ij} + P_{imn}(\nabla)\,(\overline{v_m u_{nj}}) = -\frac{1}{2}P_{imn}(\nabla)\,u_{mnj}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu\nabla^2\right)u_{ijr} + P_{imn}(\nabla)\,(\overline{v_m u_{njr}}) =$$

$$= -\frac{1}{2}P_{imn}(\nabla)\,(u_{mnjr} - u_{mn}u_{jr}) \qquad (4)$$

Sistemul (4) conţine un număr infinit de ecuaţii, care leagă corelaţiile de diverse ordine. Pentru a reţine doar structura sa esenţială, sistemul (4) poate fi rescris în forma:

$$\frac{d\overline{v}}{dt} = \nu\alpha\,\overline{v} - \beta\,(\overline{v})^2 - \beta u_2$$

$$\frac{du_2}{dt} = \nu\alpha\,u_2 - 2\beta\,\overline{v}\,u_2 - \beta u_3 \qquad (5)$$

$$\frac{du_3}{dt} = \nu\alpha\,u_3 - 2\beta\,\overline{v}\,u_3 - \beta\,(u_4 - u_2^2)$$

Operatorii $P_{imn}(\nabla)$ şi ∇^2 au fost înlocuiţi prin parametrii β şi α. O variantă discretă a modelului (5) este:

$$\overline{v}\,(n+1) = a\,\overline{v}\,(n) - b\,(\overline{v}\,(n))^2 - bu_2(n)$$

$$u_2(n+1) = au_2(n) - 2b\,\overline{v}\,(n)\,u_2(n) - bu_3\,(n) \qquad (6)$$

$$u_3(n+1) = au_3(n) - 2b\,\overline{v}\,(n)u_3(n) - b(u_4(n) - (u_2(n)^2)$$

unde:

$$a = 1 + \nu\alpha k, \quad b = k\beta, \quad \Delta t = k$$

Evident, u_2, u_3, u_4 corespund corelaţiilor de ordinul 2, 3, 4.

Metoda de închidere

Schemele prezentate, în continuare, sînt, de fapt, modele polistochastice [6]. Acestea descriu fenomene în care se trece de la un model matematic la altul, în conformitate cu regulile date de o ierarhie de procese de condiţionare. Aici nivelul de condiţionare este reprezentat de ordinul cel mai mare al corelaţiilor utilizate.

Metoda anulării corelaţiilor constă în a considera că, începînd de la un anumit ordin, m, corelaţiile sînt neglijabile, adică:

$$u_q(n) = 0, \quad q > m \qquad (7)$$

Această metodă se justifică prin aceea că, pe măsură ce procesul de structurare a fluidului are loc, noi corelaţii sînt implicate în caracterizarea fluidului.

O altă metodă de închidere utilizează spargerea aleatoare a corelaţiilor, după relaţia

$$u_m(n) = hu_q(n)\,u_{m-q}(n): \quad q = 1, 2, \ldots, m-1. \qquad (8)$$

unde h este o constantă care depinde de repartiţia vitezelor. În conformitate cu relaţia (8), corelaţia de ordinul m este înlocuită printr-un produs de corelaţii de ordine mai mici. Metoda este justificată atunci cînd elementele de fluid diferit corelate devin independente, pe parcursul desfăşurării fenomenului de curgere turbulentă.

În cele ce urmează este descrisă procedura de închidere a ierarhiei ecuaţiilor de corelaţie, pe baza modelelor polistochastice.

Se consideră că sistemul evoluează, iniţial, în conformitate cu prima ecuaţie din sistemul (6), în care $u_2(n) = 0$. Aşadar, primul model utilizat este:

$$\overline{v}\,(n+1) = a\,\overline{v}\,(n) - b(\overline{v}\,(n))^2 \qquad (9)$$

Acest model poate fi obţinut pe baza ecuaţiilor (7) sau (8), deoarece $u_1 = \overline{u}_1 = 0$

Dacă energia fluidului nu poate fi reţinută de structurile asociate modelului (9), sistemul va utiliza şi corelaţiile de ordinul 2, $u_2(n) \neq 0$, adică, şi a doua ecuaţie (6), cu $u_3(n) = 0$, sau $u_3(n) = hu_2(n)\,u_1(n)$

În acest caz, modelul încercat de fluid este:

$$\overline{v}\,(n+1) = a\,\overline{v}\,(n) - b\,(\overline{v}\,(n))^2 - bu_2\,(n)$$
$$u_2(n+1) = au_2\,(n) - 2b\,\overline{v}\,(n)\,u_2(n) \qquad (10)$$

În continuare, din aceleaşi considerente energetice fluidul utilizează corelaţia de ordinul 3, $u_3(n) \neq 0$. În acest caz, se ia fie $u_4(n) = 0$ fie $u_4(n) = h(u(n))^2$. În consecinţă:

$$\overline{v}\,(n+1) = a\,\overline{v}\,(n) - b\,(\overline{v}\,(n))^2 - bu_2\,(n)$$

$$u_2\,(n+1) = au_2(n) - 2b\,\overline{v}\,(n)\,u_2\,(n) - bu_3\,(n) \qquad (11)$$

$$u_3(n+1) = au_3\,(n) - 2b\,\overline{v}\,(n)\,u_3\,(n) - c(u_2\,(n))^2$$

Se notează, pentru simplificare, modelul (9), prin $\overline{v}(n+1) = \varphi_1(\overline{v}(n))$ modelul (10), prin $\overline{v}(n+1) = \varphi_2(\overline{v}(n))$ şi modelul (11), prin $\overline{v}(n+1) = \varphi_3(\overline{v}(n))$.

Se pune problema precizării unui criteriu care să stabilească regulile de trecere de la un model la altul. Acest criteriu este oferit de coeficientul Lyapunov, o măsură globală a divergenţei traiectoriilor [5, 7]. Prin definiţie, coeficientul Lyapunov, pentru o relaţie de tipul $\overline{v}(n+1) = \varphi_i\,(\overline{v}(n))$, este:

$$\sigma_i = \lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\ln\left|\frac{d\varphi_i}{d\overline{v}_j}\right|; \quad i = 1, 2, 3 \qquad (12)$$

Se ştie că dacă $\sigma_i > 0$, sistemele au o evoluţie haotică şi că dacă $\sigma_i < 0$, după o perioadă tranzientă sistemele au o evoluţie periodică.

Cu datele problemei se obține:

$$E = 50{,}02 \times 10^7 \text{ J} \qquad (1 \text{ bis})$$

Considerînd că 1 kg TNT echivalează cu $0{,}425 \times 10^7$ J, se obține masa echivalentă din acest exploziv:

$$M_{TNT} = \frac{50{,}02 \times 10^7}{0{,}425 \times 10^7} = 117{,}61 \text{ kg}$$

indicată aici pentru orientare.

Comparație cu situația reală (balistica exterioară)

S-a arătat că explozia a avut drept consecință formarea unui număr mare de fragmente, care s-au răspîndit pe o arie destul de extinsă. Au putut fi recuperate o parte din schije, de mase diferite, căzute la distanțe diferite de epicentrul evenimentului. Ținînd seamă de distanța dintre epicentru și fiecare loc de impact, au fost calculate energiile cinetice inițiale (la desprindere) ale schijelor, în două ipoteze diferite: traiectorii cu tangenta la origină sub 45° și sub 10°, față de orizontală. Rezultatele acestor calcule sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

ELEMENTE DE BALISTICĂ EXTERIOARĂ

Poz.	Masa, kg	Viteza inițială, m/s		Energia inițială, 10^6J	
		la 45°	la 10°	la 45°	la 10°
1	2330	40,0*		1,8630*	
2	127	81,0	139,1	0,420	1,229
3	132	92,1	157,5	0,559	1,628
4	201,6	80,2	137,0	0,647	1,894
5	139	90,7	155,2	0,569	1,530
6	105	32,0	54,8	0,0716	0,209
7	306	73,6	125,9	0,830	2,422
8	214	73,7	126,0	0,577	1,697
9	180	41,4	70,7	0,580	0,451

* Fragmentul nr. 1, racord cu o parte de capac semisferic, amplasat axial, a fost aruncat după orizontală. Energia sa inițială, se include în ambele sume.

Se consideră că cele $n = 9$ schije din tabelul 2 constituie un eșantion reprezentativ. Se ia M_i masa unei schije și $V_i^{45°}$, respectiv, $V_i^{10°}$ viteza inițială a ei, în cele două ipoteze considerate.

Energia cinetică a tuturor schijelor este:

$$E_n^{\varphi} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{9} \frac{M_i}{g} \left(V_i^{\varphi}\right)^2 \qquad (2)$$

unde $i = 1 \ldots 9$; $\varphi = 45°$ sau $10°$.

Masa tuturor schijelor considerate este, conform tabelului 2:

$$M' = \sum_{i=1}^{9} M_i = 3769{,}5 \text{ kg} \qquad (3)$$

Masa corpului cilindric (fără amenajări interioare) este $M_{corp} = 31\,500$ kg. Energia cinetică totală a schijelor rezultă la:

$$E_{tot}^{\varphi} = \frac{M}{M'} E_n^{\varphi} \qquad (4)$$

Din tabelul 2, prin însumarea coloanelor 5 și 6, se obține:

$$E_9^{45°} = 6{,}1166 \times 10^6 \text{ J}; \quad E_9^{10°} = 12{,}9227 \times 10^6 \text{ J} \qquad (5)$$

Ținînd seamă de faptul că în energia cinetică a fragmentelor se regăsește doar 1/5 din energia dezvoltată de explozie* [2], rezultă că trebuie considerate ca *efective* valorile (5), amplificate prin înmulțire cu 5:

$$\left.\begin{aligned} E_{ef}^{45°} &= 5 \times 6{,}1166 \times 10^6 \text{ J} = 30{,}5830 \times 10^6 \text{ J} \\ E_{ef}^{10°} &= 5 \times 12{,}9227 \times 10^6 \text{ J} = 64{,}6135 \times 10^6 \text{ J} \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Se obține, astfel, pentru energia cinetică dezvoltată de explozie, cu utilizarea relației (4) și a valorilor (6):

$$\left.\begin{aligned} E_{tot}^{45°} &= 25{,}5565 \times 10^7 \text{ J} \\ E_{tot}^{10°} &= 53{,}9945 \times 10^7 \text{ J} \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

Se observă că rezultatele (1) și (7), pentru valorile energiilor, pot fi așezate în ordinea mărimii lor, după cum urmează:

$$\left.\begin{aligned} & E_{tot}^{45°} < E < E_{tot}^{10°} \\ \text{adică:} \quad & \\ & 25{,}55 \times 10^7 < 50{,}20 \times 10^7 < 53{,}99 \times 10^7 \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

în J.

Concluzii

Relațiile (8) arată că energia destinderii adiabatice, instantanee, a gazului din separator, evaluată la $50{,}20 \times 10^7$ J, a putut fi suficientă pentru dezmembrarea acestuia și împrăștierea fragmentelor, cu traiectorii mai apropiate de cele sub 10°. Se constată, astfel, că presiunea normală de regim, fără supraresiune, a putut declanșa evenimentul, în condițiile dezvoltării unor fisuri.

* De exemplu, energia necesară dezmembrării corpului, adică creării suprafețelor de rupere, intră cu pondere însemnată în bilanț.

Bibliografie

1. NICHOLS, R. W., Pressure Vessel Engineering Technology, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1971 (trad. în l. rusă, Mașinostroenie, Moscova, 1975, p. 445).
2. SPAIN, I. și PAAUWE, J., High Pressure Technology. Ed. Dekker, New-York și Basel, 1977, cap. 3.

OCTAVIAN FLOAREA
TĂNASE DOBRE

Modelarea curgerii în straturi din umpluturi mobile.

I. Fracţia de lichid în strat parţial înecat

C.Z.: 66.001.57

Lucrarea prezintă dezvoltarea unui model stochastic, pentru curgerea prin straturi din umplutură mobilă, parţial înecată, în vederea determinării fracţiunii de lichid din strat. Se prezintă, de asemenea, rezultatele experimentale, obţinute într-o instalaţie pilot de laborator. Modelul dezvoltat este verificat, cu o bună concordanţă, de datele experimentale.

The paper describes the development of a stochastic model for the flowing through moving filling beds, partially flooded with a view to determine the liquid fraction in the bed. The experimental results obtained in a lab pilot plant are presented, too. The developed model checked proves a good agrement with the experimental data.

В работе представлена стохастическая модеэль течения через слои подвижной, частично захлебнутой насадки с целью определения долевой фракции жидкости в слое. Приводятся, также, экспериментальные данные, полученные на камеральной установке. Разработанная модель подтверждена с хорошей точностью экспериментальными данными.

Reţinerea de lichid a stratului din umplutură mobilă este principala mărime care influenţează intensitatea activităţii interfaciale a acesteia, determinînd astfel intensitatea transferului de proprietate. Spre deosebire de stratul fix, lichidul reţinut este preponderent dinamic, deoarece deplasîndu-se odată cu umplutura pe care o udă, devine participant la curgere [1].

În cele ce urmează se prezintă un model teoretic, verificat experimental, pentru calculul reţinerii de lichid, aplicabil umpluturilor mobile operînd cu structuri dinamice compacte ca în cazul stratului mobil parţial înecat [2].

1. *Modelarea reţinerii de lichid în stratul mobil parţial înecat*

Pentru un strat mobil de înălţime H_d, fracţia sa de lichid depinde de timpul mediu de staţionare în strat al elementelor de lichid şi de densitatea de stropire cu lichid conform relaţiei:

$$\varepsilon_l = \frac{q_{vl}\,\tau_m}{H_d} \qquad (1)$$

Timpul mediu de staţionare a elementelor de lichid în stratul fix este invers proporţional cu densitatea de stropire şi dimensiunea umpluturii. Considerînd aceiaşi dependentă şi în cazul stratului mobil parţial înecat, relaţia (1) ia forma:

$$\varepsilon_l = \frac{q_{vl}\left(\frac{d_{p0}}{d_p}\right)^{\alpha}\left(\frac{q_{vl0}}{q_{vl}}\right)^{\beta}\tau_{m0}}{H_d}, \qquad (2)$$

în care indicele „0" defineşte o stare de referinţă.

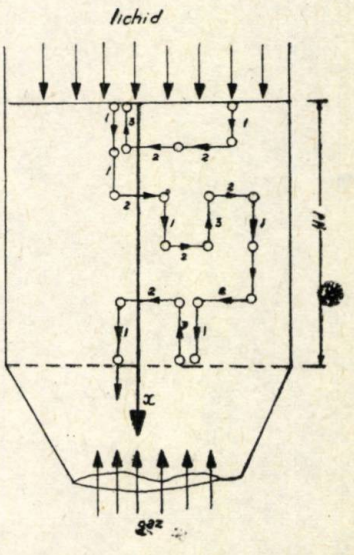


Fig. 1. Variante posibile pentru deplasarea unui element lichid prin stratul mobil:
1 — deplasare cu viteza + vx; *2* — deplasare orizontală, sau staţionare; *3* — deplasare cu viteza — vx.

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA şi ing. TĂNASE DOBRE, Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Utilaje şi Ingineria Proceselor Chimice.

Deoarece stratul mobil parțial înecat se manifestă ca o structură dinamică stabilă caracterizată prin lipsa acumulărilor de lichid și gaz în strat sau la baza acestuia și prin mișcarea nepreferențială a umpluturii mobile, rezultă că elementele de lichid se pot deplasa în strat în toate direcțiile.

Pentru curgerea lichidului prin stratul mobil parțial înecat se propune un model stochastic asemănător cu cel dezvoltat de Schmalzer și Hoelscher [3] pentru stratul fix. Conform modelului propus, fiecare element de lichid, la curgerea prin stratul mobil în direcția x poate avea momentan una din vitezele $+ v_x$, $- v_x$ respectiv 0, așa cum rezultă din figura 1.

Dacă la timpul τ elementul de lichid se află în starea i, atunci în intervalul de timp $[\tau, (\tau + \Delta\tau)]$ acesta poate trece la o stare j ($j \neq i$, $j = 1, 2, 3$; $i = 1, 2, 3$) cu probabilitatea $p_{i,j}\Delta\tau (i \neq j)$.

Probabilitatea ca elementul să continue procesul i se exprimă prin relația (3):

$$p_i = 1 - \sum_{i \neq j} p_{ij}\Delta\tau \tag{3}$$

Elementul de lichid parcurge stratul mobil din aproape în aproape evoluînd cu stările 1, 2 sau 3 urmînd astfel un proces stochastic discontinuu de tip Kolmogorov [4]. Se notează cu $p_1(x, \tau)$ probabilitatea ca elementul de lichid să se găsească în starea de viteză $+ v_x$ la distanța x în stratul mobil.

Probabilitatea ca elementul de lichid să evolueze cu viteza $+ v_x$ la timpul $\tau + \Delta\tau$ după ce a parcurs o distanță x se formează din trei posibilități ce se exclud reciproc și anume:

— elementul de lichid care a evoluat la timpul τ cu viteza $+v_x$ în poziția $x - v_x \Delta\tau$ să continue în intervalul $\Delta\tau$ aceeași evoluție probabilitatea procesului, exprimată conform relației (3), fiind: $(1 - p_{1,2}\Delta\tau - p_{1,3}\Delta\tau)\, p_1(x - v_x \Delta\tau, \tau)$;

— dacă elementul de lichid a evoluat cu viteza $-v_x$ în poziția x să sară, în intervalul de timp $\Delta\tau$, la viteza $+v_x$, probabilitatea procesului fiind: $p_{3,1}\Delta\tau \cdot p_3(x, \tau)$;

— cînd elementul de lichid a avut la timpul τ, în poziția x, viteza 0 trece în intervalul $\Delta\tau$, la viteza $+v_x$ probabilitatea acestui proces fiind: $p_{2,1}\, p_2(x, \tau)\, \Delta\tau$.

Din aceste considerente rezultă că probabilitatea ca elementul de lichid să evolueze la timpul $\tau + \Delta\tau$, în poziția x, cu viteza v_x este:

$$p_1(x, \tau + \Delta\tau) = [1 - (p_{1,2} + p_{1,3})\,\Delta\tau]\, p_1(x - v_x \Delta\tau, \tau) + \\ + p_{2,1}\,\Delta\tau\, p_2(x, \tau) + p_{3,1}\,\Delta\tau\, p_3(x, \tau) \tag{4}$$

În mod similar se stabilesc probabilitățile de a găsi elementul de fluid la timpul $\tau + \Delta\tau$ și distanța x urmărind procese de tipul 2, respectiv 3, exprimate prin relațiile (5) și (6).

$$p_2(x, \tau + \Delta\tau) = [1 - (p_{2,1} + p_{2,3})\,\Delta\tau]\, p_2(x, \tau) + \\ + p_{1,2}\,\Delta\tau\, p_1(x, \tau) + p_{3,2}\,\Delta\tau\, p_3(x, \tau) \tag{5}$$

$$p_3(x, \tau + \Delta\tau) = [1 - (p_{3,1} + p_{3,2})\,\Delta\tau]\, p_3(x + v_x \Delta\tau, \tau) + \\ + p_{1,3}\,\Delta\tau\, p_1(x, \tau) + p_{2,3}\,\Delta\tau\, p_2(x, \tau) \tag{6}$$

Probabilitățile de interes deosebit sînt $p_1(H_d, \tau)$ respectiv $p_3(0, \tau)$ deoarece definesc posibilitățile ca elementul de fluid să părăsească stratul mobil din care se determină distribuția timpilor de staționare.

Prin trecere la limită a relațiilor (4), (5), (6) se obțin următoarele ecuații cu derivate parțiale:

$$\frac{\partial p_1(x,\tau)}{\partial \tau} + v_x \frac{\partial p_1(x,\tau)}{\partial x} = -(p_{1,2} + p_{1,3})\, p_1(x,\tau) + \\ + p_{2,1}\, p_2(x, \tau) + p_{3,1}\, p_3(x, \tau) \tag{7}$$

$$\frac{\partial p_3(x,\tau)}{\partial \tau} - v_x \frac{\partial p_3(x,\tau)}{\partial x} = -(p_{3,1} + p_{1,3})\, p_3(x,\tau) + \\ + p_{1,3}\, p_1(x, \tau) + p_{2,3}\, p_3(x, \tau) \tag{8}$$

$$\frac{\partial p_2(x, \tau)}{\partial \tau} = -(p_{2,1} + p_{2,3}) p_2(x, \tau) + \\ + p_{1,2} p_1(x, \tau) + p_{3,2}\, p_3(x, \tau) \tag{9}$$

Condițiile inițiale și la limită folosite în rezolvarea ecuațiilor (7) — (9) rezultă din următoarele considerente:

— la $\tau = 0$ și $x > 0$ elementul de lichid nu poate urma proces de tip 2 sau 3:

$$p_2(x, 0) = p_3(x, 0) = 0 \tag{10}$$

— la $\tau = 0$ și $x = 0$ elementul de lichid urmează un proces de tip 1:

$$p_1(0, 0) = 1 \tag{11}$$

— pentru orice timp $\tau > 0$ la $x = 0$ și $x = H_d$ elementul de lichid nu poate evolua după proces de tip 1 respectiv 3:

$$p_1(0, \tau) = 0; \quad p_3(H_d, \tau) = 0 \tag{12}$$

Aplicînd transformarea Laplace relațiilor (7) — (12) și eliminînd imaginea $p_2(x, s)$ se obțin imaginile probabilităților $p_1(x, \tau)$ și $p_3(x, \tau)$ exprimate în ecuațiile diferențiale (13) și (14)

$$v_x \frac{\mathrm{d}p_1(x, s)}{\mathrm{d}x} = \\ = \left[-(s + p_{1,2} + p_{1,3}) + \frac{p_{2,1} \cdot p_{1,2}}{s + p_{2,1} + p_{2,3}}\right] p_1(x, s) + \\ + \left[p_{3,1} + \frac{p_{2,1}\, p_{2,3}}{s + p_{2,1} + p_{2,3}}\right] p_3(x, s) \tag{13}$$

$$v_x \frac{\mathrm{d}p_3(x, s)}{\mathrm{d}x} = \\ = \left[(s + p_{1,2} + p_{1,3}) + \frac{p_{2,3}\, p_{3,2}}{s + p_{2,1} + p_{2,3}}\right] p_3(x, s) - \\ - \left[p_{1,3} + \frac{p_{1,2}\, p_{2,3}}{s + p_{2,1} + p_{2,3}}\right] p_1(x, s) \tag{14}$$

Avînd în vedere intensitatea și uniformitatea mișcării corpurilor de umplere în stratul mobil parțial înecat se poate considera curgerea fazei lichide izotropă astfel încît trecerile elementului lichid de la stările i la stările j sînt echiprobabile adică

$$p_{i,j} = \frac{1}{3} \quad (i = 1, 2, 3;\ j = 1, 2, 3).$$

Cu aceste precizări și evaluînd mărimea $v_x = 1$ dm s^{-1}, după prelucrări algebrice relațiile (13) — (14) devin:

$$\frac{dp_1(x,s)}{dx} = -\frac{(s+1)(3s+1)}{3s+2}p_1(x,s) + \frac{s+1}{3s+2}p_3(x,s) \quad (15)$$

$$\frac{dp_3(x,s)}{dx} = -\frac{s+1}{3s+2}p_1(x,s) + \frac{(s+1)(3s+1)}{3s+2}p_3(x,s) \quad (16)$$

Eliminînd $p_3(x, s)$ din relațiile (15) și (16) se obține ecuația diferențială a imaginii probabilității $p_1(x, \tau)$ în forma:

$$\frac{d^2p_1(x,s)}{dx^2} = \frac{3s(s+1)^2}{3s+2}p_1(x,s) \quad (17)$$

a cărei soluție este:

$$p_1(x,s) = c_1e^{\lambda(s+1)x} + c_2e^{-\lambda(s+1)x} \quad (18)$$

în care:

$$\lambda^2 = \frac{3s}{3s+2} \quad (19)$$

După determinarea constantelor C_1 și C_2 se obține soluția generală:

$$p_1(x,s) = \frac{1}{\Lambda}\left[(1+\lambda)^2e^{-\lambda x(s+1)} - (1-\lambda)^2e^{-2\lambda Hd+\lambda x(s+1)}\right] \quad (20)$$

în care:

$$\Lambda = (1+\lambda)^2 - (1-\lambda)^2e^{-2\lambda Hd} \quad (21)$$

Asemănător se obține imaginea probabilității ca elementul de lichid, la distanța x și timpul τ, să urmeze un proces de tip **3**:

$$p_3(x,s) = \frac{1}{\Lambda}\left[(1-\lambda^2)e^{-\lambda x(s+1)} - (1-\lambda^2)e^{-2\lambda Hd+\lambda x(s+1)}\right] \quad (22)$$

Distribuția duratelor de staționare a elementelor de lichid în stratul mobil considerat avînd înălțimea H_d, se obține prin însumarea probabilităților de ieșire din strat (ieșirea din strat poate avea loc numai prin procese de tip 1 și **3**):

$$f(\tau, H_d) = p_1(\tau, H_d) + p_3(\tau, 0) \quad (23)$$

Timpul mediu de staționare în stratul mobil parțial înecat se obține dacă se cunoaște funcția caracteristică a distribuției duratelor de staționare a elementelor de lichid în stratul mobil modelat:

$$\tau_{m0}(H_d) = -\varphi'_\tau(0, H_d) \quad (24)$$

În baza definiției funcției caracteristice [5] și a relației (23) rezultă:

$$\varphi_\tau(s, H_d) = \int_0^\infty f(\tau, H_d)e^{-s\tau}d\tau = p_1(s, H_d) + p_3(s, 0) \quad (25)$$

care ținînd seama de relațiile (20) — (22), după transformări algebrice ia forma:

$$\varphi_\tau(s, H_d) = \frac{ch(\lambda H_d s) + \frac{1-\lambda^2}{2\lambda}sh(\lambda H_d) - \frac{1+\lambda^2}{2\lambda}sh(\lambda H_d s)}{\frac{1+\lambda^2}{2\lambda}sh(\lambda H_d) + ch(\lambda H_d)} \quad (26)$$

Valoarea derivatei funcției caracteristice pentru $s = 0$ se obține după cum urmează:

$$\varphi'_\tau(0, H_d) = \lim_{s\to 0}\frac{\varphi_\tau(s, H_d) - \varphi_\tau(0, H_d)}{s - 0} = \lim_{s\to 0}\frac{\varphi_\tau(s, H_d) - 1}{s} =$$

$$= \lim_{s\to 0}\frac{ch(\lambda H_d s) - \lambda sh(\lambda H_d) - ch(\lambda H_d) - \frac{1+\lambda^2}{2\lambda}sh(\lambda H_d s)}{\frac{1+\lambda^2}{2\lambda}s\,sh(\lambda H_d) + s\,ch(\lambda H_d)} =$$

$$= \frac{\lim_{s\to 0}\frac{ch(\lambda H_d s) - ch(\lambda H_d)}{s} - \lim_{s\to 0}\frac{\lambda sh(\lambda H_d) + \frac{1+\lambda^2}{2\lambda}sh(\lambda H_d s)}{s}}{\lim_{s\to 0}\left[\frac{1+\lambda^2}{2\lambda}sh(\lambda H_d) + ch(\lambda H_d)\right]} =$$

$$= \frac{\lim_{s\to 0}\left[(\lambda' H_d s + \lambda H_d)sh(\lambda H_d s) - \lambda' H d sh(\lambda H_d)\right] - \lim_{s\to 0}\frac{\lambda^2 H_d}{s}\frac{sh(\lambda H_d)}{\lambda H_d} - \lim_{s\to 0}\frac{(1+\lambda^2)H_d}{2s}\frac{sh(\lambda H_d s)}{\lambda H_d s}}{\lim_{s\to 0}\left[\frac{1+\lambda^2}{2\lambda}sh(\lambda H_d) + ch(\lambda H_d)\right]} =$$

$$= \frac{0 - \frac{3}{4}H_d^2 - \frac{3}{2}H_d - \frac{1}{2}H_d}{\frac{1}{2}H_d + 1} = -\left(\frac{3}{2}H_d + \frac{H_d}{H_d + 2}\right) \quad (27)$$

Înlocuind valoarea derivatei $\varphi'_\tau(0, H_d)$ în relația (24) și rezultatul astfel obținut în expresia (2) se obține pentru fracția de lichid din strat relația:

$$\varepsilon_l = \left(\frac{30}{2} + \frac{10}{10\ H_d + 2}\right) q_{vl} \left(\frac{d_{p,0}}{d_p}\right)^{\alpha} \left(\frac{q_{vl0}}{q_{vl}}\right)^{\beta} \quad (28)$$

Alegînd, prin analogie cu stratul fix 5, valorile $\alpha = 0{,}5$; $\beta = 0{,}4$ și considerînd starea de referință caracterizată prin valorile $d_{p,0} = 0{,}025$ m, $q_{,v1,0} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m³/m²·s (9 m³/m²·h) expresia (28) ia forma finală:

$$\varepsilon_l = 0{,}216 \left(\frac{30\ H_d + 8}{30\ H_d + 6}\right) q_{vl}^{0,6}\, d_p^{-0,5} \quad (29)$$

În cazul umpluturilor mobile nesferice relația (29) se corectează cu factorul de formă, ψ, devenind:

$$\varepsilon_l = 0{,}216 \left(\frac{30\ H_d + 8}{30\ H_d + 6}\right) q_{vl}^{0,6}\, \psi^{-0,5}\, d_p^{-0,5} \quad (30)$$

Relația de calcul pentru timpul mediu de staționare a elementelor de lichid în stratul de umplutură mobilă se obține din (2), după înlocuiri numerice, sub forma:

$$\tau_m = 0{,}0143 \left(\frac{30}{2} H_d + \frac{10\ H_d}{10\ H_d + 2}\right) d_p^{-0,5}\, q_{vl}^{-0,4} \quad (31)$$

2. *Instalație experimentală*

Figura 2 reprezintă instalația experimentală utilizată pentru determinarea reținerii de lichid. Zona de lucru a coloanei, avînd diametrul de 0,16 m și înălțime variabilă a fost încărcată cu umplutură folosită în experimentare pînă la înălțimea de strat fix dorită (de la o jumătate pînă la două diametre de coloană).

Aerul a fost uniform distribuit la intrarea în coloană cu ajutorul unui distribuitor cu fante, cu intrare tangențială în zona centrală, și perforate cu intrare verticală în zona periferică.

Apa, singurul lichid testat a fost introdusă deasupra stratului printr-un distribuitor. Distribuitorul este format din două spații separate, unul pentru apă cînd se determină reținerea stratului, celălalt pentru introducerea trasorului cînd se urmărește determinarea timpului mediu de staționare în strat.

Pentru determinarea timpului mediu de staționare s-a folosit tehnica impulsului treaptă și a impulsului unitar folosind ca trasor o soluție de NaCl de concentrație 11 g/l. Două celule conductometrice, montate la baza stratului, legate în punți Wheasthone conectate la un înregistrator cu patru canale de mare sensibilitate au permis determinarea variației în timp a concentrației de trasor în efluent.

Pentru determinarea rapidă a fracției de lichid din stratul mobil parțial înecat s-a utilizat metoda opririi bruște a fluxurilor. În acest sens coloana a fost prevăzută la bază cu un dispozitiv de blocare rapidă a curgerii apei spre sifonul de evacuare. Dimensiunile și proprietățile fizice ale umpluturilor utilizate sînt prezentate în tabelul 1.

3. *Mod de lucru și rezultate*

Au fost efectuate măsurători experimentale pentru determinarea timpului mediu de staționare și a reținerii lichidului în stratul din umplutură mobilă.

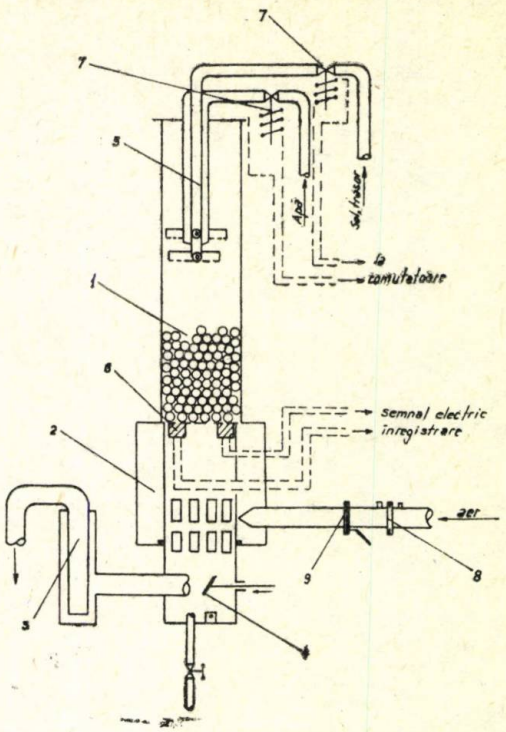


Fig. 2. Schema instalației experimentale:
1 — coloană; *2* — distribuitor gaz; *3* — sifon evacuare lichid; *4* — dispozitiv de blocare; *5* — distribuitor lichid; *6* — traductor conductometric; *7* — electroventil; *8* — diafragmă; *9* — clapetă reglare debit gaz.

În cazul determinării timpului mediu de staționare, pentru fiecare debit de lichid utilizat, stratul a fost fluidizat violent cu cea mai mare viteză de gaz posibilă, timp de 5—10 min.

La sfîrșitul acestui interval de timp debitul de gaz s-a redus treptat pînă la valoarea dorită, concomitent cu legarea celulelor conductometrice în circuitul de măsură și pregătirea acestuia pentru înregistrare. După măsurarea înălțimii stratului mobil și pornirea înregistrării cu viteză prestabilită pentru avansul hîrtiei s-a comutat prin comanda electrovalvelor instalației, de la alimentarea cu apă la alimentarea cu soluție trasoare, un timp mai scurt de o secundă în cazul experimentării cu impuls unitar, respectiv un timp suficient de lung pentru experimentare cu impuls treaptă. Prin folosirea acestui procedeu au fost obținute curbe concentrație trasor — timp pentru ieșirea lichidului din stratul mobil pe baza cărora s-a determinat timpul mediu de staționare.

Tabelul 1

CARACTERIZAREA UMPLUTURILOR

Nr. crt.	Denumire	Material	Dimensiune, mm	Densitate kg/m³	Starea suprafeței
1.	Bile sferice	Polistiren	27,5	330	neporos
2.	Cilindri	PVC	12×12×1,5	480	neporos
3.	Inele Raschig	PVC	12×12×1,5	1100	neporos

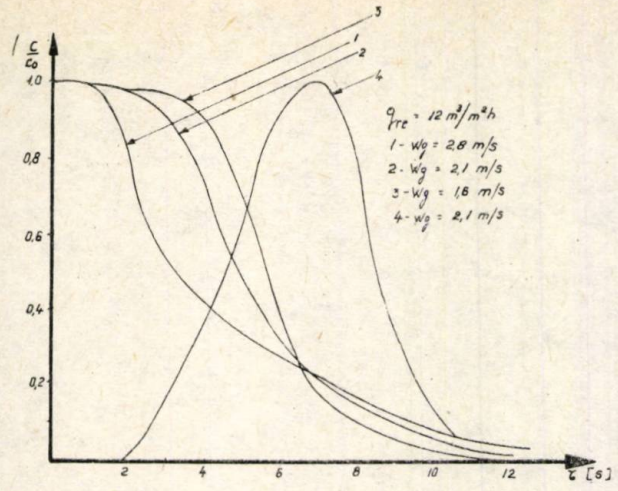


Fig. 3. Curbe de răspuns ale stratului mobil parțial înecat:
1, 2, 3 — răspuns la impuls treaptă; *4* — răspuns la impuls unitar.

În figura 3 sînt redate curbe de răspuns ale stratului mobil pentru impuls unitar, sau treaptă, iar în figura 4 se reprezintă comparativ timpii medii de staționare determinați experimental și valorile acestora calculate cu relația (31), pentru diferite condiții de operare.

La determinarea fracției de lichid din stratul de umplutură mobilă, pentru fiecare debit de lichid utilizat, stratul a fost fluidizat violent cu cea mai mare viteză de gaz posibilă, timp de 5—10 min și apoi debitul de gaz a fost redus treptat la valoarea dorită. La sfîrșitul acestei operații s-a măsurat înălțimea stratului dinamic după care au fost închise simultan electroventilul de pe traseul de alimentare cu apă și dispozitivul de blocare a curgerii spre sifonul de evacuare, izolînd astfel lichidul reținut de strat, volumul acestuia fiind măsurat cu cilindru gradat.

Rezultatele astfel obținute, în care fracția de lichid a fost calculată cu relația:

$$\varepsilon_l = \frac{R}{S H_d} \tag{32}$$

sînt prezentate în tabelele 2—4 În aceste tabele sînt trecute și valorile fracției de lichid a stratului mobil parțial înecat calculate cu relația (29), respectiv, (30) pentru corpuri nesferice.

4. *Analiza rezultatelor*

Compararea prezentată în figura 4 evidențiază valabilitatea modelului și justețea ipotezelor privind deplasarea elementelor de lichid: $p_{i,j} = 1/3$; $i, j = 1, 2, 3$; $v_x = 1$ dm s^{-1}.

Diferențele pozitive, de 2—3 s, între valorile experimentale și cele calculate sînt acceptabile și de același ordin de mărime cu cele care rezultă pe baza datelor publicate Chen [1] și Bespalov [6].

În ceea ce privește fracția de lichid a stratului mobil parțial înecat pentru care datele experimentale și cele calculate cu relațiile (29) sau (30) sînt prezentate în tabelele 2 și 3, se constată o bună concordanță între aceste valori, precum și independența acesteia de viteza gazului. Independența fracției de lichid de viteza gazului este susținută atît de datele experimentale prezentate cît și de relațiile (29) sau (30) în care se observă că pentru valori uzuale ale lui $H_d (H_d > 1$ dm), termenul $\frac{30 H_d + 8}{30 H_d + 6}$ este

Tabelul 2

FRACȚIA DE LICHID A STRATULUI MOBIL DIN BILE SFERICE

$d_p = 27{,}5$ mm; $\rho_p = 330$ kg/m³; $H_0 = 24$ cm

Nr. crt.	W_g, m/s	$q_{v,1}$, m³/m²·s	H_d, cm	R,l	ε_l, m³/m³	ε_l *rel.* (29), m³/m³
1	1,73		29	1,266	0,0558	0,047
2	2,1		32	1,306	0,054	0,046
3	2,35	0,0031	34	1,41	0,055	0,046
4	2,55		43	—	—	—
5	2,8		43	1,64	0,05	0,045
6	1,73		32	1,478	0,061	0,059
7	2,1		37	1,616	0,058	0,058
8	2,35	0,00471	39	1,73	0,059	0,058
9	2,55		44	1,777	0,055	0,057
10	2,8		46	1,89	0,054	0,057
11	1,73		35	1,838	0,07	0,069
12	2,1		39	1,836	0,062	0,069
13	2,35	0,00629	42	2,02	0,063	0,069
14	2,55		48	1,972	0,054	0,068
15	2,8		48	2,057	0,059	0,067
16	1,73		37	2,148	0,077	0,0705
17	2,1		41	2,344	0,076	0,079
18	2,35	0,00786	44	2,49	0,075	0,077
19	2,55		50	2,509	0,066	0,077
20	2,8		50	2,454	0,065	0,076

Tabelul 3

FRACȚIA DE LICHID A STRATULUI MOBIL DIN CILINDRI PVC

$d_p = 12$ mm; $h = 12$ mm; $\rho_p = 480$ kg/m³ $H_0 = 12$ cm

Nr. crt.	W_g, m/s	$q_{v,1}$, m³/m²·s	H_d, cm	R, 1	ε_l, m³/m³	ε_l *rel.* (30) m³/m³
1	1,73		13	0,08	0,04	0,044
2	2,1		14	0,09	0,042	0,044
3	2,35	0,001	16,5	0,11	0.0433	0,043
4	2,55		19	0,14	0,048	0,042
5	2,8		21,5	0,165	0,049	0,042
6	1,73		13	0,10	0,054	0,0601
7	2,1		14	0,13	0,06	0,060
8	2,35	0,0018	17,5	0,16	0,059	0,0581
9	2,55		20	0,18	0,058	0,0578
10	2,8		25	0,23	0,059	0,0574
11	1,73		14	0,18	0,0833	0,074
12	2,1		16	0,22	0,088	0,072
13	2,35	0,00253	17	0,23	0,086	0,072
14	2,55		21	0,26	0,079	0,071
15	2,8		26	0,33	0,082	0,07
16	1,73		14,5	0,21	0,1	0,085
17	2,1		18	0,3	0,108	0,084
18	2,35	0,00325	21	0,33	0,102	0,081
19	2,55		27	0,37	0,089	0,081
20	2,8		32	0,44	0,088	0,08

Tabelul 4

FRACȚIA DE LICHID A STRATULUI MOBIL DIN INELE RASCHIG PVC

$12 \times 1e \times 1.5$; $\rho_p = 1100$ kg/m³; $H_0 = 12$ cm

Nr. crt.	W_g, m/s	$q_{v,1}$, m³/m²·s	H_d, cm	R, l	ε_l, m³/m³	ε_l *rel* (30), m³/m³	Structură
1	1,43		12	0,15	0,081	0,118	fix
2	1,6		15	0,3	0,127	0,144	mobil incipient
3	1,95	0,00271	17,5	0,45	0,167	0,113	mobil înecat
4	2,2		18,5	0,55	0,193	0,113	mobil înecat
5	2,5		21	0,65	0,201	0,111	mobil înecat
6	1,3		15	0,38	0,162	0,138	mobil incipient
7	1,6		22	0,65	0,192	0,132	mobil înecat
8	1,95		25,5	0,9	0,229	0,132	mobil înecat
9	2,2	0,00379	28	1	0,232	0,132	mobil înecat
10	2,5		32	1,25	0,254	0,131	mobil înecat
11	3		38	1,55	0,26	0,131	mobil înecat

cuprins între 1 și 1,2. Figura 5 evidențiază această observație, dovedind totodată și buna concordanță între valorile fracției de lichid, calculate teoretic, și cele experimentale publicate de Chen [1].

În tabelul 4 se prezintă unele rezultate pentru o umplutură mobilă operînd cu structură dinamică de strat mobil înecat. Așa cum se observă valorile experimentale, depind de viteza gazului fiind de regulă mai mari decît cele calculate cu relația (30). Este evident că pentru această structură dinamică a stratului ipotezele privind deplasarea elementelor de lichid prin strat nu mai sînt valabile, $p_{i,j} = 1/3$ $i, j = 1, 2, 3$, preponderente în această situație fiind procesele de deplasare de tip 2 și 3, favorizate de densitatea umpluturii și viteza gazului.

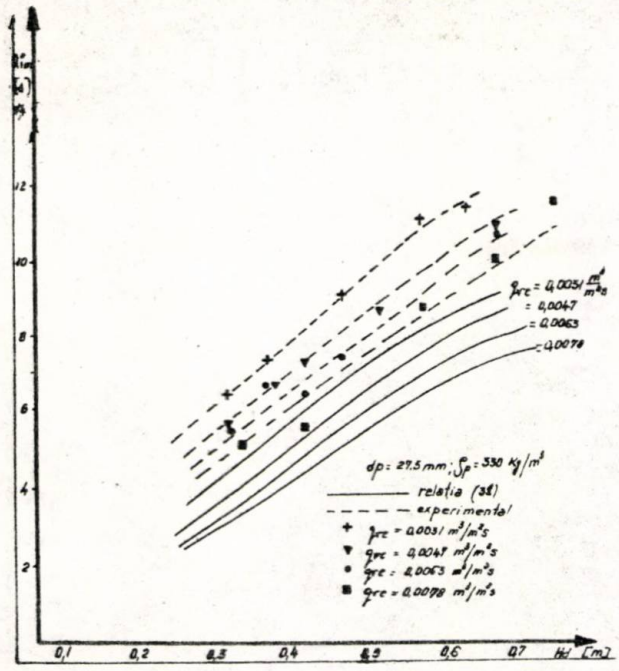


Fig. 4. Dependența timpului mediu de staționare de înălțimea stratului mobil și densitatea de stropire cu lichid.

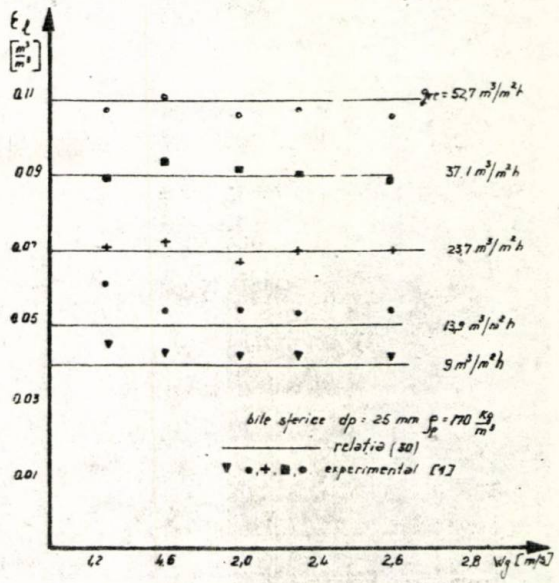


Fig. 5. Efectul vitezei gazului asupra fracției de lichid a stratului mobil.

5. *Concluzii*

— S-a elaborat un model stochastic pentru curgerea fazei lichide prin stratul mobil parțial înecat, utilizat pentru determinarea fracției de lichid a stratului.

— Rezultatele obținute pe o instalație pilot de laborator demonstrează concordanța valorilor experimentale ale fracției de lichid cu cele calculate conform modelului propus.

— S-a evidențiat atît experimental cît și teoretic independența fracției de lichid a stratului mobil parțial înecat de viteza fictivă a gazului.

Notații

ε_l — fracție de lichid, m^3/m^3
$q_{r,l}$ — densitatea de stropire cu lichid, $m^3/m^2 \cdot s$
τ — timp, s
v_x — viteza elementului de lichid, dm/s
s — argumentul transformării Laplace, s^{-1}
H_d — înălțimea stratului mobil, m (dm)
d_d — diametrul corpurilor de umplere, m
ψ — factor de formă al umpluturii

Bibliografie

1. CHEN, B. H., W.J.M., The Canad. Journ. Chem. Eng., 46, 1968, p. 245
2. O'NEIL B. K., NICKLIN, D. J., The Canad. Journ. Chem. Eng., 50, 1972, p. 595.
3. SCHMALZER, D. K., HOELSCHER, F. H., A.I.Ch.E.J., 17, 1971, p. 104.
4. MIHOC, Gh., BERGTHALLER, C., URSEANU, V., Procese stochastice, Ed. Științifică, București, 1978, p. 183.
5. GNEDENKO, B. V., BELEAEV, I. K., Metode matematice în teoria siguranței, Ed. Tehnică, București, 1968.
6. BESPALOV, V. A., KOVALI, A. J., KULEȘOV, D. O., Teor. osnî him. tehn. 15, 3, 1980, p. 457.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80, int 148; cont virment 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, București, Calea Griviței nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

873

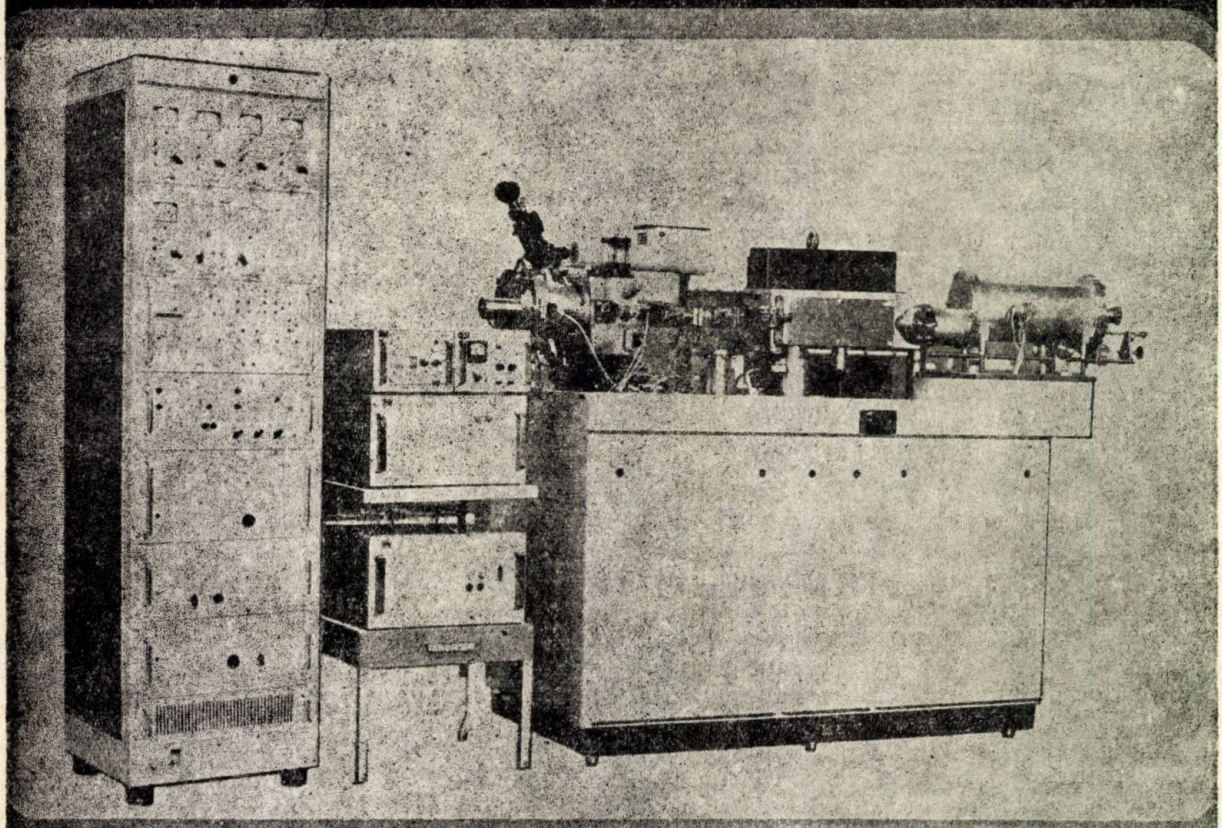
ANALIZATOR TIP LASER AL MASEI SOLIDELOR EMAL-2

- pentru analiza spectrală a masei elementare a corpurilor solide cu proprietăți fizice deosebite
- analiza spectrală a masei locale a corpurilor solide
- determinarea amestecurilor diverselor corpuri, analiza peliculelor fine
- analiza elementară rapidă a formațiunilor geologice complexe

ÎN GEOLOGIE — METALURGIE — PRODUCEREA MATERIALELOR SEMICONDUCTOARE ȘI IZOLATOARE, CRIMINALISTICĂ ȘI ALTE DOMENII

- randament și sensibilitate sporite
- posibilitatea de analizare a razelor laser pe suprafața probelor
- efectuarea analizei fără pregătirea prealabilă a probelor
- înlocuirea rapidă a probelor fără ermetizarea aparatului
- precizia ridicată a analizelor efectuate

ACESTEA SÎNT CALITĂȚILE DE BAZĂ ALE NOULUI APARAT EMAL-2



Exportator: V/O **Techsnabexport** USSR MOSCOW

URSS, 121200 Moscova, Smolenskaia-Sennaia, 32/34; Telefon: 244—32—85; Telex: 411328 TSE SU

PUBLICOM

274

KOROBON®

KOROBON® este un grafit electrotehnic ce nu poate lipsi din instalațiile cu o inaltă rezistență față de coroziune, pentru stăpînirea mediilor agresive în procesele de schimb de materie și de căldură din instalațiile:

industriei chimice;

petrochimiei;

industriei farmaceutice;

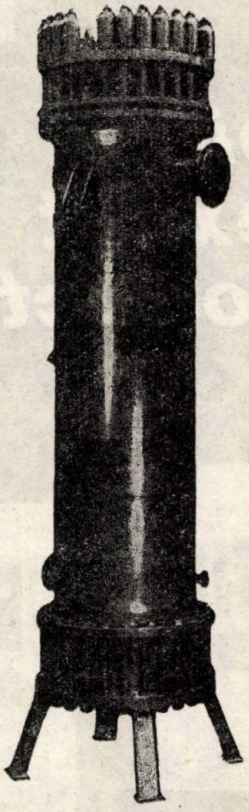
industriei sticlei și
industriei fibrelor sintetice.

KOROBON® —

sigur în exploatare, economic în funcționare.

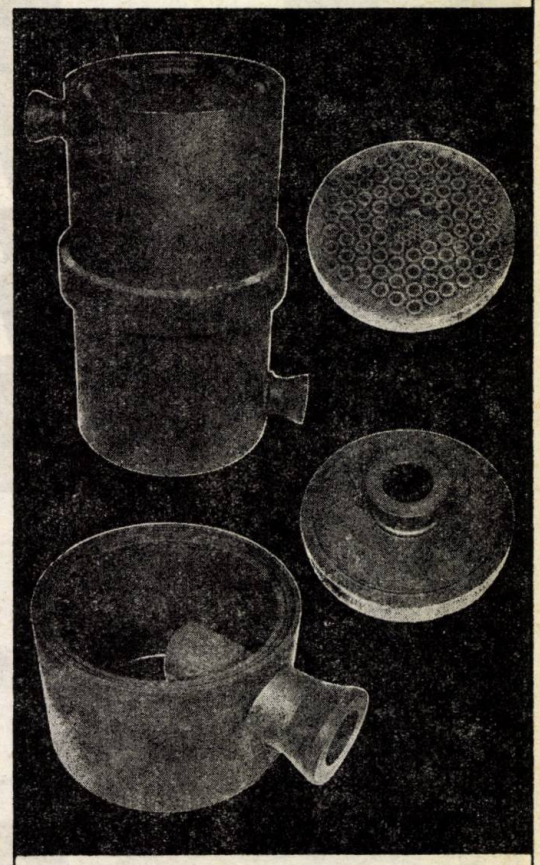
KOROBON-Schimbător de căldură cu manta de oțel

- se pretează în mod special pentru presiuni de lucru de 0,6 pînă la 1 MPa;
- suprafața de schimb de căldură pînă la 80 m^2;
- admis cu certificat de recepție drept rezervor sub presiune;
- folosit pentru încălzire, răcire, vaporizarea și condensarea mediilor corozive și amestecurilor de medii.



Din oferta noastră mai fac parte:

- schimbătoare de căldură cu plăci;
- schimbător de căldură în bloc;
- schimbător de căldură imersibil precum și
- construcții speciale pentru anumite domenii de exploatare.



KOROBON-părți constructive pentru coloane NW (⌀ nominal) 150 pînă la NW (ø nominal) 600

Părțile noastre constructive pentru coloane sînt standardizate după principiul elementelor tipizate.
Corespunzător scopului de folosire are loc o combinație completă de coloane pentru:

absorbție;

distilare și

epurarea gazelor.

BITTERFELD

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Deutsche Demokratische Republik

Exportator:

chemieanlagen EXPORT IMPORT

Volkseigener Außenhandelsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik
DDR — 1055 Berlin, Storkower Straße 120

PUBLICOM

TERMOSTATE PENTRU LICHIDE

termostate pentru băi M5 • M16
termostate de circulație pentru băi U4 • U8 • UH4 • UH8 • UH16
termostate de suspendare ME • U

Solicitați prospectele noastre detaliate!

Exportator:

MLW intermed-export-import
Volkseigener Aussenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen Republik
DDR – 1020 Berlin, Schicklerstrasse 5/7, P. O. B. 17

Partenerul nostru în
Republica Socialistă România:
Secția de tehnică medicală
din cadrul Agenției comerciale
a Ambasadei R.D.G. în R.S.R.
Str. Dumbrava Roșie 4,
București, R. S. România

PUPLICOM

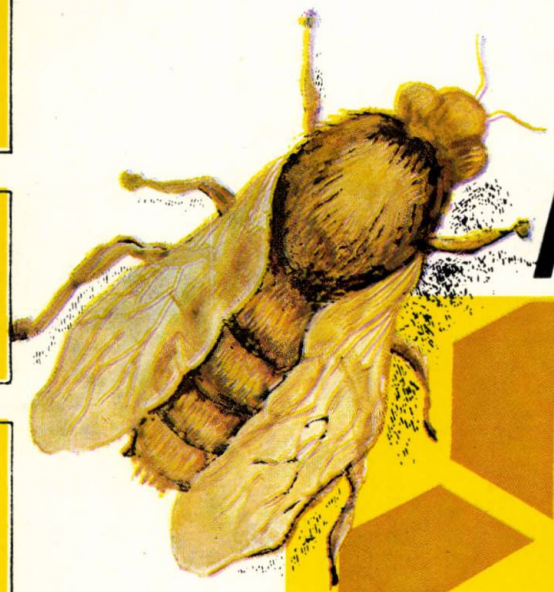
876

Apilarnil®

Medicamentele originale românești, APILARNIL® și APILARNILPROP® sînt produse apicole naturale cu acțiune biotrofică și energostimulantă. Datorită proprietăților curative antimicrobiene, antiinflamatorii, anestezice, cicatrizante, hepatoprotectoare și hepatotrope, APILARNIL® intervine cu succes în metabolismul protidic, lipidic, glucidic, și, intermediar, în transportul transmembranal, ca și în refacerea structurilor celulare distruse sau perturbate

Existența substanțelor cicatrizante și antiseptice din propolis determină folosirea de APILARNILPROP® în boli ale stomacului și ficatului, ca și în cazul sindroamelor hipoanabolice de diferite cauze

Producător:
Întreprinderea de medicamente București
Bd. Ion Șulea nr. 246
Telefon: 30 32 90, 30 71 15
Telex: 11849a, 11849b



APILARNILPROP®

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT, București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

octombrie 1984
vol. 35 pag. 873—968
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (10) 873—968 (1984)

10

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

Str. Uzinei, nr. 1 • Telefon : 16101—16106 • Telex : 048271 • Rîmnicu Vîlcea

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

POLICLORURĂ DE VINIL- URMĂTOARELE SORTIMENTE: VALOARE K 58 — 70.

)LTVIL
)LTVIL pentru uz alimentar
)LTVIL biomedical
)LTVIL SE pentru uz electrotehnic
Copolimer clorură de vinil-acetat de inil

SOLVENŢI CLORURAŢI

tetraclorură de carbon
percloretilenă
metilcloroform
clorură de etil
etilenclorhidrină

PRODUSE ANORGANICE

Sodă caustică solidă
Sodă caustică soluţie
Clor lichid
Acid clorhidric de sinteză
Acid clorhidric organic
Hipoclorit de sodiu

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

octombrie 1984
vol. 35, pag. 873—968
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (10) 873—968 (1984)

10

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÎRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

E. NICULESCU — MIZIL
40 de ani de perfecţionare a automatizării în industria chimică, în plină dezvoltare 877

M. IOVU şi E. BĂDĂU
Benziloxifenilbenzil sulfuri 881

L. STĂNESCU, L. WAGNER, E. NICULESCU şi V. GORDUZA
Pigmenţi tip H — derivaţi ai 5-aminobenzimidazol-2-onei. Sinteză şi perspective de aplicare—dezvoltare 888

R. VÎLCU, V. DOGARU, E. DARAGIU şi G. TUDUSCIUC
Sterilizarea radiochimică a unor produse farmaceutice. I 891

I. PREJMEREANU şi M. BARBU
Albitori optici bis-triazolici derivaţi ai acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic 896

L. HENNING-SCHLOSSER, F. NAN şi D. TIVADAR
Produsele Medasol — derivaţi ai acrilamidei. IV. Utilizarea poliacrilamidei la tratarea apelor impure, suspensiilor şi nămolurilor 901

E. DUMITRIU, S. OPREA şi K. YOUSEF
Transformări catalitice ale hidrocarburilor aromatice. Alchilarea toluenului cu metanol pe zeoliţi sintetici 906

V. DAVID
O analiză a modelului Gauss pentru descrierea formei penajelor de poluanţi 910

D. GEANĂ
Stoichiometria chimică în formalismul operatorului de proiecţie 915

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, M. DINCULESCU şi M. BICHER
Pirofosfat acid de sodiu — caracterizare. II 922

C. STRĂTULĂ şi T. MIHAI
Capacitatea coloanelor de fracţionare echipate cu diverse tipuri de talere 926

M. MARC şi C. LITEANU
Concentrarea soluţiilor de acid fosforic prin distilare azeotropă cu toluen 930

G. A. MATEESCU şi C. D. MATEESCU
Coroziunea anodică a plumbului în soluţii de acid fosforic 933

C. BELDIE, C. SIMION, I. SÂRGHIE, N. AELENEI, M. POPA, A. ONU şi G. NEMŢOI
Separarea şi determinarea trimetilolpropanului 937

C. MANOLIU, E. BULAC şi P. ZUGRĂVESCU
Metodă gravimetrică rapidă de dozare a siliciului prin dezagregare sub presiune 940

E. HOPÎRTEAN şi E. ŞTEFĂNIGĂ
Aplicaţii analitice ale electrodului-membrană lichid nitrat-selectiv 945

Brevete 929, 936, 944 • Cronică 876, 887 • Documentare 959 • Noutăţi pe meridiane 948 • Recenzii 925

Coperta: Combinatul Petrochimic-Brazi. Vedere parţială.

CONTENTS

E. NICULESCU — MIZIL
40 Years of Automatization Perfectioning in the Chemical Industry, in Full Swing 877

M. IOVU, E. BĂDĂU
Benzyloxiphenyl Benzyl Sulphides 881

L. STĂNESCU, L. WAGNER, E. NICULESCU, V. GORDUZA
H-type Pigments, Derivatives of 5-aminobenzylmidazole-2-one. Synthesis and Prospects of Application — Development 888

R. VÎLCU, V. DOGARU, E. DARAGIU, G. TUDUSCIUC
Radiochemical Sterilization of Some Pharmaceutical Products. I 891

I. PREJMEREANU, M. BARBU
Bis-triazolic Optical Bleaching Agents, Derivatives of the 4,4'-diaminostylbene-2,2'-disulphonic Acid 896

L. HENNING-SCHLOSSER, F. NAN, D. TIVADAR
Medasol Products, Derivatives of Acrylamide. IV. Use of Polyacrylamide in the Treatment of Impure Waters, Slurries and Muds 901

E. DUMITRIU, S. OPREA, K. YOUSEF
Catalytical Conversions of Aromatic Hydrocarbons. Alkylation of Toluene with Methanol on Synthetic Zeolites 906

V. DAVID
Analysis of the Gauss Model for the Description of the Shape of Gaseous Polluants Emissions 910

D. GEANĂ
Chemical Stoichiometry in the Formalism of Projection Operator 915

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, M. DINCULESCU, M. BICHER
Sodium Acid Pyrophosphate. Characterization. II 922

C. STRĂTULĂ, T. MIHAI
Capacity of Fractioning Columns Equiped with Various Types of Plates 926

M. MARC, C. LITEANU
Concentration of Phosphoric Acid by Azeotropic Distillation with Toluene 930

G. A. MATEESCU, C. D. MATEESCU
Anodic Corrosion of Lead in Phosphoric Acid Solutions 933

C. BELDIE, C. SIMION, I. SÂRGHIE, N. AELENEI, M. POPA, A. ONU, G. NEMŢOI
Separation and Determination of Trimethylpropane 937

C. MANOLIU, E. BULAC, P. ZUGRĂVESCU
Rapid Gravimetric Method of Dozing Silicium by Dezaggregation under Pressure 940

E. HOPÎRTEAN, E. ŞTEFĂNIGĂ
Analytical Applications of the Liquid Membrane — Electrode Nitrate-selective 945

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to addres to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

CORER: Petrochemical Plant — Brazi. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Е. НИКУЛЕСКУ — МИЗИЛ
40 лет соьерменствования автомотизации в химической промышленности в полном развитии 877

М. ИОВУ, Е. БЭДЭУ
Бензилоксифенил-бензил-сульфиды 881

Л. СТЭНЕСКУ, Л. ВАГНЕР, Е. НИКУЛЕСКУ, В. ГОРДУЗА
Пигменты типа Н-производные 5-аминобензимидазол-2-она. Синтез и перспективы развития 888

Р. ВЫЛКУ, В. ДОГАРУ, Е. ДАРАДЖИУ, Г. ТУДУСЧУК
Радиохимическая стерилизация некоторых фармацевтических продуктов 891

И. ПРЕЖМЕРЯНУ, М. БАРБУ
Бис-триазольные оптические отбелители — производные 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфоновой кислоты 896

Л. ХЕННИНГ-ШЛОССЕР, Ф. НАН, Д. ТИВАДАР
Продукты Медасол — производные акриламида. IV. Применение полиакриламида при обработке загрязненных вод, суспензий и грязей 901

Е. ДУМИТРИУ, С. ОПРЯ, К. ЮСЕФ
Каталитические превращения ароматических углеводородов. Алкилирование толуола метанолом на синтетических цеолитах 906

В. ДАВИД
Анализ модели Гаусса для описания формы облаков загрязняющих веществ 910

Д. ДЖАНЭ
Химическая стехиометрия в формализме проектировочного оператора. 915

Р. КЭТУНЯНУ, К. БЕЖАН, Л. СТОЙКА, М. ДИНКУЛЕСКУ, М. БИКЕР
Кислый пирофосфат натрия — характеристика. II 922

К. СТРЭТУЛЭ, Т. МИХАЙ
Мощность колонны фракционирования, имеющих различного типа тарелки 926

М. МАРК, К. ЛИТЯНУ
Концентрирование растворов фосфорной кислоты азеотропной дистилляцией с толуолом 930

Г. А. МАТЕЕСКУ, К. Д. МАТЕЕСКУ
Анодная коррозия свинца в растворах фосфорной кислоты 933

К. БЕЛДИЕ, К. СИМИОН, И. СЫРГИЕ, Н. АЕЛЕНЕЙ, М. ПОПА, А. ОНУ, Г. НЕМЦОЙ
Разделение и определение триметилолпропана 937

К. МАНОЛИУ, Е. БУЛАК, П. ЗУГРЭВЕСКУ
Скоростной гравиметрический метод дозировки кремния разложением под давлением 940

Е. ХОПЫРТЯН, Е. ШТЕФЭНИГЭ
Аналитическое применение селективного мембранного электрода жидкость-нитрат 945

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Подложка: Нехфтимический Комбинат — Бразь. Частичныи вид.

INHALT

E, NICULESCU – MIZIL

40 Perfektionierungsjahre der Automatisierung der in voller Entwicklung befindenden chemischen Industrie 877

M. IOVU, E. BĂDĂU

Benzyloxyphenylbenzylsulfuren 881

L. STĂNESCU, L. WAGNER, E. NICULESCU, V. GORDUZA

Pigmentien Typ H — Derivate des 5-Aminobenzimidasol-2-ons. Synthese, Anwendungs- und Entwicklungsmöglichkeiten 888

R. VÎLCU, V. DOGARU, E. DARAGIU, G. TUDUCSIUC

Radiochemische Sterilisierung einiger pharmazeutischer Erzeugnisse. I 891

I. PREJMEREANU, M. BARBU

Optische Bis-triazolaufheller, Derivate der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure 896

L. HENNING-SCHLOSSER, F. NAN, D. TIVADAR

Medasol-Produkte — Derivate des Akrylamids. IV. Anwendung des Polyakrylamids zur Behandlung der Abwässer, der Suspensionen und der Schlämme 901

E. DUMITRIU, S. OPREA, K. YOUSEF

Katalytische Umsetzungen der aromatischen Kohlenstoffe. Alkylierung des Toluols mit Methanol auf synthetischen Zeolythen 906

V. DAVID

Eine Analyse des Gauss-Modells zur Beschreibung der Form der Verschmutzungsfeile 910

D. GEANĂ

Die chemische Stochiometrie in dem Formalismus des Projektionsindikators 915

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, M. DINCULESCU, M. BICHER

Natriumsäurepyrophosphat — Charakterisierung. II 922

C. STRĂTULĂ, T. MIHAI

Kapazität der mit verschiedenen Tellerarten ausgerüsteten Fraktionierungssäule 926

M. MARC, C. LITEANU

Anreicherung der Phosphorsäurelösungen durch azeotrope Destillation mit Toluol 930

G. A. MATEESCU, C. D. MATEESCU

Anode Korrosion des Bleis in den Phosphorsäurelösungen 933

C. BELDIE, C. SIMION, I. SÂRGHIE, N. AELENEI, M. POPA, A. ONU, G. NEMŢOI

Trennung und Bestimmung des Trimethylpropans 937

C. MANOLIU, E. BULAC, P. ZUGRĂVESCU

Schnelle gravimetrische Methode zur Dosierung des Siliziums durch Druckspaltung 940

E. HOPÎRTEAN, E. ŞTEFĂNICĂ

Analytische Anwendungen der Elektrode — Flüssigkeit — selektives Nitrat — Membran 945

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

TIELBILD: Das Petrochemische Kombinat – Brazi. Teilansicht

SOMMAIRE

E, NICULESCU – MIZIL

40 ans de perfectionnement de l'automatisation dans l'industrie chimique, en plein essor 877

M. IOVU, E. BĂDĂU

Benzyloxyphényle benzyle sulfures 882

L. STĂNESCU, L. WAGNER, E. NICULESCU, V. GORDUZA

Pigments type H — dérivés de la 5-aminobenzylmidazol-2-one. Synthèse et perspectives d'application-développement 888

R. VÎLCU, V. DOGARU, E. DARAGIU, G. TUDUSCIUC

Stérilisation radiochimique de quelques produits pharmaceutiques. I 891

I. PREJMEREANU, M. BARBU

Agents optiques de blanchiment bis-triazoliques dérivés de l'acide 4, 4'-diaminostilbène-2,2'-disulfonique 896

L. HENNING-SCHLOSSER, F. NAN, D. TIVADAR

Produits Medasol-dérivés de l'acrylamide. IV. Utilisation de la polyacrylamide au traitement des eaux mélangées, des suspensions et des boues 901

E. DUMITRIU, S. OPREA, K. YOUSEF

Transformations catalytiques des hydrocarbures aromatiques. Alkylation du toluène à méthanol sur zéolithes synthétiques 906

V. DAVID

Une analyse du modèle Gauss pour la description de la forme des émissions de polluants 910

D. GEANĂ

Stoechiométrie chimique dans le formalisme de l'opérateur de projection 915

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, M. DINCULESCU, M. BICHER

Pyrophosphate acide de sodium — caractérisation. II 922

C. STRĂTULĂ, T. MIHAI

Capacité des colonnes de fractionnement équipées à divers types de plateaux 926

M. MARC, C. LITEANU

Concentration des solutions d'acide phosphorique par distillation azéotrope à toluène 930

G. A. MATEESCU, C. D. MATEESCU

Corrosion anodique du plomb en solutions d'acide phosphorique 933

C. BELDIE, C. SIMION, I. SÂRGHIE, N. AELENEI, M. POPA, A. ONU, G. NEMŢOI

Séparation et détermination du triméthylepropane 937

C. MANOLIU, E. BULAC, P. ZUGRĂVESCU

Méthode gravimétrique, rapide, de dosage du silicium par désagrégation sous pression 940

E. HOPÎRTEAN, E. ŞTEFĂNIGĂ

Applications analytiques de l'électrode-membrane liquide-nitrate-sélective 945

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. România

COUVERTURE: Combinat pétrochimique – Brazi. Vue partielle

Înaltă prețuire și interes unanim față de prestigioasele lucrări științifice ale tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu

Două evenimente editoriale de o însemnătate deosebită desfășurate recent la Mexico City și Beijing au pus la dispoziția specialiștilor versiunile chineză și spaniolă ale lucrării ,,Polimerizarea stereospecifică a izoprenului'', precum și versiunea chineză a monografiei ,,Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari''.

În prefață la ediția spaniolă, prof. Rios Tirso, de la Institutul de Cercetări Chimice din Mexic, autorul traducerii, evidențiază profunzimea și densitatea informației științifice și tehnologice reunite în volum, dedicată domeniului de mare importanță teoretică și industrială al polimerizării stereospecifice a izoprenului.

Un spațiu amplu este rezervat, în prefață, evidențierii prodigioasei activități politice și științifice a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, consacrată afirmării științei românești în lume, progresului și prosperității României socialiste. Este pusă în lumină contribuția de excepțională valoare a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu la fundamentarea, elaborarea și traducerea în viață a programelor naționale de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică, subliniindu-se că, sub conducerea sa, s-a elaborat o amplă și riguroasă politică de cercetare științifică, pe termen scurt, mediu și de perspectivă, precum și programe cu aplicare industrială — parte integrantă a planului și programelor de dezvoltare economică și socială a României.

Apărut în zilele gloriosului jubileu al poporului român — cea de a 40-a aniversare a revoluției de eliberare socială și națională, antifascistă și antiimperialistă — volumul a fost lansat în cadrul unei ceremonii la care au participat membri ai conducerii Universității Naționale Autonome din Mexic, ai Asociației inginerilor chimiști din Mexic, ai Institutului de Cercetări Chimice, profesori universitari, demnitari din Ministerul Relațiilor Externe, oameni de știință și cultură, membri ai Asociației de prietenie Mexic — România, ai coloniei române din Mexic, studenți, un numeros public.

Vorbitorii au adus un înalt omagiu activității tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu pe tărîmul progresului general al cunoașterii științifice și îmbogățirii tezaurului universal de gîndire și creație tehnico-științifică, al unirii forțelor științifice și culturale din întreaga lume pentru ca minunatele înfăptuiri ale geniului uman să nu mai fie puse în slujba războiului și distrugerii, ci să servească exclusiv progresului și civilizației popoarelor, păcii, înțelegerii și colaborării între toate națiunile.

În cuvîntul lor, prof. Julio Labastida, secretar academic și coordonator general al activității Universității Naționale Autonome din Mexic și prof. Javier Olivares, director general al Institutului de Cercetări Chimice al aceleiași universități și-au exprimat satisfacția deosebită pentru onoarea de a prezenta acest volum pe care l-au apreciat drept una dintre cele mai valoroase lucrări ale tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu.

Eveniment editorial de largă rezonanță internațională, apariția în limba spaniolă a cunoscutei monografii ,,Polimerizarea stereospecifică a izoprenului'' se constituie într-o semnificativă ilustrare a prestigiului și competitivității școlii românești de chimie, ridicată la cele mai înalte cote prin activitatea de largă recunoaștere internațională pe care tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu o desfășoară, cu remarcabilă pasiune, pe tărîmul cercetării științifice.

★

În prefața la ediția în limba chineză, academicianul Lu Jiaxi, președintele Academiei de Științe a Chinei, arată că apariția lucrărilor ,,reprezintă o nouă expresie a prieteniei dintre popoarele chinez și român, un important eveniment sărbătoresc în cadrul relațiilor științifice chino-române''. Subliniază, de asemenea, că volumul ,,Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari'' reflectă numeroasele studii fundamentale și aplicative întreprinse de autor, între care cele privind poliizoprenul, polibutadiena, terpolimerul etilenă — propilenă — dienă. Avem deplina convingere că cele două volume prezintă o valoare cu totul excepțională pentru documentarea la cel mai înalt nivel profesional a specialiștilor de profil din țara noastră''.

Cu prilejul apariției în limba chineză a acestor valoroase lucrări științifice, la Ambasada română din Beijing a avut loc o festivitate la care au fost prezenți Lu Jiaxi, președintele Academiei de Științe a Chinei, Luo Qiong, vicepreședintă a Federației Naționale a Femeilor din China, Hu Yongchang, secretar general adjunct al Academiei de Științe, Liang Keng, vicepreședinte al Asociației de prietenie a poporului chinez cu străinătatea, Chen Shuliang, vicepreședinte al Asociației de prietenie China—România, directori ai unor institute de cercetări ale Academiei ,,Sinica'', oameni de știință, profesori universitari, reprezentanți ai Secției pentru relații externe a C.C. al P. C. Chinez, ai unor ministere, instituții și publicații centrale.

Și cu această ocazie, academicianul Lu Jiaxi, chimist de reputație internațională, a arătat că traducerea în limba chineză a celor două lucrări științifice reprezintă un eveniment remarcabil în istoria schimburilor tehnico-științifice chino-române. ,,Academician doctor inginer Elena Ceaușescu are o îndelungată experiență în activitatea de cercetare științifică și de coordonare nemijlocită a cercetării și introducerii progresului tehnic în economia României. Experiența sa în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari, cu deosebire a cauciucului sintetic, este cu totul remarcabilă''.

,,Lucrările științifice apărute acum în țara noastră, avînd ca autor pe academician doctor inginer Elena Ceaușescu, impresionează deosebit pe toți specialiștii noștri, atît prin nivelul înalt al abordării problemelor de cercetare fundamentală, cît și prin marea lor valoare aplicativă pentru producție'' — a spus directorul Institutului de Cercetări Chimice al Academiei ,,Sinica''.

Shi Lianghe, profesor doctor în științe chimice, director al Institutului de Chimie al Academiei, a ținut să sublinieze că cele două lucrări ale tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu ,,sînt de o înaltă ținută științifică, avînd o deosebită valoare teoretică și aplicativă. Lucrările au ca punct de pornire condițiile concrete ale României în domeniul materiilor prime, soluționînd probleme de maximă importanță ale economiei naționale. Și pe acest plan, lucrările sînt extrem de valoroase atît pentru China, cît și pentru alte țări.''

Kang Daisha, membră în Comitetul Național al Conferinței Consultative Politice Populare, a declarat: ,,În timpul misiunii pe care am îndeplinit-o, cu cîțiva ani în urmă, în România, am avut prilejul s-o cunosc pe tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu. Mi-a lăsat o impresie de neuitat. Am fost puternic impresionată de personalitatea sa ca om de stat și savant, ca promotoare activă a celor mai noi idei în domeniul științei''.

Desfășurată într-o atmosferă sărbătorească de caldă prietenie, ceremonia de la Beijing, prilejuită de lansarea ediției în limba chineză ale operei tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu s-a constituit într-o manifestare de înaltă stimă și prietenie față de știința românească, față de marile înfăptuiri ale poporului nostru în anii de fertilă mobilizare a națiunii sub conducerea tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului, președintele Republicii, pentru transpunerea în viață a mărețului Program de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și de înaintare a României spre comunism.

Înalta valoare a lucrărilor apărute în limba chineză a fost evidențiată și cu prilejul primirii de către tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologiea academicianului Lu Jiaxi, președintele Academiei de Științe a Chinei, care i-a înmînat volumele apărute, transmițîndu-i totodată, un cald mesaj de prietenie din partea conducerii Academiei de Științe a Chinei, a oamenilor de știință chinezi, precum și urări de noi succese în rodnica și bogata activitate pe care o desfășoară.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a inaugurat Tîrgul Internațional București — 1984

- **Chimia românească — prezență de prestigiu la TIB'84**
- **Opinii ale unor participanți de peste hotare**

Timp de 11 zile — între 11 și 21 octombrie —, Complexul expozițional din Piața Scînteii a găzduit a zecea ediție a Tîrgului Internațional București, desfășurat sub deviza „Comerț — cooperare — dezvoltare — pace". Ediția din acest an a tîrgului, inaugurată de tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretarul general al partidului, președintele Republicii, s-a înscris ca o nouă și puternică manifestare a voinței României socialiste de a dezvolta continuu relațiile economice reciproc avantajoase cu toate statele lumii, în interesul cauzei progresului, păcii și înțelegerii între popoare.

Prin numărul ridicat de participanți — peste 1000 de expozanți din România și alte 39 de țări din Africa, America de Sud, America de Nord, Asia, Australia și Europa, prin oferta diversificată și de înalt nivel tehnic prezentată, ediția din acest an a TIB a polarizat interesul unui mare număr de specialiști români și oameni de afaceri de peste hotare, al publicului larg, standurile tîrgului fiind vizitate de peste 500 000 de persoane.

La TIB'84, de un mare și justificat interes s-a bucurat oferta la export prezentată de industria chimică românească. Reunite în cadrul unei expoziții reprezentative „Chimia'84", centralele industriale din cadrul Ministerului Industriei Chimice, peste 100 de întreprinderi de profil au etalat cîteva mii de exponate, între care noutățile au deținut o pondere însemnată.

În cadrul expoziției „Chimia '84" a fost pus în evidență rolul de mare însemnătate al cercetării științifice și ingineriei tehnologice din sfera chimiei, activitate care se desfășoară de mai bine de două decenii sub conducerea nemijlocită și îndrumarea de înaltă competență a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prim viceprim-ministru al Guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

Avînd un puternic potențial de producție și cercetare, industria chimică românească, caracterizată printr-un înalt dinamism, participă cu o pondere de 25% în exportul țării. În prezent, produsele

noastre chimice sînt cunoscute în 110 țări, calitatea lor fiind atestată și de cele 50 de medalii de aur acordate la tîrgurile și expozițiile internaționale. Nomenclatorul de export al industriei chimice românești, care cuprinde în prezent circa 700 de produse de bază diversificate sortimental, s-a îmbogățit în ultima perioadă cu noi grupe de produse, ale căror tehnologii de fabricație au fost elaborate în unitățile din cadrul Institutului Central de Chimie, cum ar fi: cauciucul poliizoprenic, clorura de cianuril, noi sortimente de fire și fibre chimice, ciclohexilamină, antidăunători, catalizatori, auxiliari textili, îngrășăminte chimice lichide, îngrășăminte complexe cu microelemente, noi medicamente și produse cosmetice originale ș.a. Pe baza proiectelor românești și cu utilaje realizate în cea mai mare parte în țară, au fost construite instalații chimice de mare capacitate și complexitate în: India, Pakistan, R. D. Germană, Siria, Iordania, Turcia, R. P. Chineză, Iran, Egipt, R. P. D. Coreeană.

Pornind de la aceste realități, oferind o gamă largă de produse de calitate, tehnologii originale, servicii tehnice complexe, întreprinderile de comerț exterior „CHIMIMPORTEXPORT", „DANUBIANA" și „PETROLEXPORT-IMPORT" au desfășurat în timpul tîrgului o susținută activitate de discuții și tratative comerciale, care au fost finalizate într-o serie de importante contracte. Între acestea, se remarcă cele privind exportul de produse chimice românești în Austria, Cehoslovacia, Chile, Franța, Grecia, R. D. Germană, R. F. Germania, India, Italia, Iordania, Iugoslavia, Olanda.

Semnificative pentru succesul participării expozanților români din industria chimică la TIB'84 sînt și opiniile unor oaspeți de peste hotare la această manifestare economică internațională:

Vladimir Zavodnov, directorul pavilionului Uniunii Sovietice: „Industria chimică din România cunoaște, mai ales în ultimele cincinale, o dezvoltare deosebită. Trebuie să remarc, cu satisfacție, că între specialiștii sovietici și români s-au stabilit de mai mulți ani contacte strînse, care contribuie la întărirea colaborării între țările noastre în această ramură de mare interes pentru progresul tehnic și economic. Rod al acestei colaborări, la combinatele din Borzești, Giurgiu, precum și pe alte platforme chimice funcționează instalații complexe realizate prin cooperare cu Uniunea Sovietică. La rîndul nostru, importăm din România o gamă largă de produse chimice. Comisiile de colaborare existente la nivelul ministerelor chimiei din U.R.S.S. și România coordonează operativ, dar și în perspectivă programul schimburilor de mărfuri, colaborarea în producție, cît și în domeniul cercetării tehnico-științifice. La TIB'84 a fost prezentă o puternică delegație de oameni de știință sovietici, în frunte cu academicianul A. M. Prohorov, laureat al Premiului Lenin și al Premiului Nobel, care a avut discuții interesante și cu specialiștii români din sectorul chimiei".

Helmut Groth, reprezentant al Ministerului Federal al Economiei al R. F. Germania: „Este un fapt bine cunoscut că relațiile economice dintre țările noastre constituie un element important al bunelor raporturi între R. F. Germania și România. Acest lucru a fost subliniat de președintele României, domnul Nicolae Ceaușescu, în discuțiile purtate cu reprezentanții firmelor vest-germane la inaugurarea TIB'84. Numărul firmelor din R.F.G. care participă la a zecea ediție a tîrgului a sporit din nou. De altfel, în acest an, schimburile comerciale reciproce cunosc o creștere însemnată, ceea ce constituie o dovadă că eforturile mărite, conjugate ale partenerilor români și vest-germani pot depăși dificultățile create de recesiunea economiei mondiale. În cadrul acestor schimburi, un loc important revine industriei chimice, în acest domeniu existînd de mulți ani o colaborare strînsă. Exportul de produse chimice românești a sporit puternic în ultimii ani, ceea ce demonstrează capacitatea industriei din țara dumneavoastră de a rezolva cu succes problemele tehnice impuse de parteneri pentru livrarea de produse de înaltă calitate".

D. N. Caldweli, reprezentantul companiei „Schell International Petroleum": „Cunosc bine potențialul industriei chimice românești, deoarece firma „Shell" are de mai mulți ani relații economice cu întreprinderile românești din acest domeniu. Participăm, de asemenea, în ultimii ani și la tîrgurile și expozițiile internaționale organizate în România, de pildă în acest an am fost prezenți și la expoziția internațională de pesticide. La TIB'84 am avut discuții interesante cu partenerii români, care, vreau să remarc, au o excelentă pregătire profesională, discuții care sperăm că vor fi finalizate în contracte reciproc avantajoase".

Assad Al-Sadi, directorul pavilionului Siriei: „Specialiștii români, ca și produsele românești sînt bine cunoscute în Siria, se bucură de aprecierea și simpatia noastră. România participă la construirea unor importante obiective economice în Siria, între care rafinăria de la Banias este cel mai important și semnificativ pentru nivelul înalt al tehnicii românești. La rîndul nostru, exportăm în România materii prime pentru industria de îngrășăminte și țiței. Ceea ce asigură schimburilor noastre stabilitate și un ritm de creștere constant în viitor este complementaritatea economiilor Siriei și României, iar ca un element de mare importanță pentru amplificarea colaborării se relevă prietenia strînsă dintre conducătorii țărilor noastre."

John Duncan Edgintion, președintele firmei „Crescent" — Cipru: „Fiecare participare a firmei „Crescent" la tîrgul de la București ne-a prilejuit încheierea unor contracte importante cu întreprinderile românești. Între acestea se relevă cele privind cumpărarea din România a unei game largi de produse chimice, între care îngrășăminte, produse petrochimice de bază, substanțe anorganice. Firma noastră are filiale și activități comerciale în 50 de țări și pot să remarc faptul că printre cele mai dinamice acțiuni sînt cele încheiate cu întreprinderile românești, în special în domeniul chimiei. Salonul „Chimia '84" din cadrul tîrgului cuprinde o imagine reprezentativă a dezvoltării puternice a industriei chimice din România și vreau să-i felicit pe arhitecții și organizatorii pavilionului pentru eleganța și ingeniozitatea soluțiilor de prezentare".

DAN CONSTANTIN

EUGENIU NICULESCU-MIZIL

40 de ani de perfecționare a automatizării în industria chimică, în plină dezvoltare

C.Z.: 66: 621—52

Se evidențiază dezvoltarea vertiginoasă a industriei chimice în ultimii 40 de ani, în strînsă interdependență cu perfecționarea sistemelor de control și comandă automată a proceselor tehnologice chimice, examinînd etapele perfecționării automatizării și importanța acestora în creșterea fiabilității și eficienței instalațiilor și tehnologiilor. Se prezintă, în continuare, perfecționările pe care progresele revoluționare din domeniul electronicii și automaticii le vor aduce, în viitor, în conducerea automată a instalațiilor, în industria chimică.

The high development of the chemical industry in the last 40 years, in close interdependence with the improving of the control and automatic command of the chemical technological processes is presented and the stages of automatization perfecting as well as their importance in the increase of fiability and efficiency of technologies are examined. The improvements which will be brought about by the revolutionary progress made in the field of electronics and automatization, in the automatized control of plants, in the chemical industry in the future are also featured.

В работе выявляется бурное развитие химической промышленности за последние 40 лет, в тесной взаимоотношении с усовершенствованием систем контроля и автоматического управления химическими технологическими процессами, экзаминируя этапы усовершенствования автоматизации и её значение для увеличения надёжности и эффективности установок и технологий. Далее, изложены усовершенствования, которые вовлечёт за собой будущий революционный прогресс в области электроники и автоматики для автоматического управления установками в химической промышленности.

În cei patruzeci de ani care au trecut de la înfăptuirea marelui eveniment de importanță epocală în viața și lupta poporului român, revoluția de eliberare națională și socială, antifascistă și antiimperialistă, industria chimică, ca ramură purtătoare de progres științific, tehnic, tehnologic, economic și social, a cunoscut o dezvoltare impetuoasă, nemaiîntîlnită.

Față de anul 1950, producția chimică a crescut în 1975 de 113 ori, în 1980 de 197 ori, iar în 1985 va crește de circa 321 ori. În acești ani au fost dezvoltate subramuri de mare importanță, cum sînt industriile: de rafinare a petrolului și petrochimie, de îngrășăminte chimice și antidăunători, de produse clorosodice, de medicamente, cosmetice, coloranți, detergenți, lacuri și vopsele, de fire și fibre chimice, de prelucrare cauciuc și mase plastice etc., bazate pe tehnicile și tehnologiile de vîrf pe care știința de inginerie chimică le cunoaște pe plan mondial.

Acest progres impresionant se datorește sprijinului permanent și constant acordat de partid. În Programul partidului adoptat la Congresul al XI-lea al P.C.R. se arată că și în deceniile ce urmează, „ o puternică dezvoltare va cunoaște industria chimică, care va asigura valorificarea superioară a resurselor de materii prime interne, realizarea unei game largi de produse chimice care să satisfacă pe deplin necesitățile tuturor ramurilor industriei, ale economiei naționale", [1], iar în Raportul prezentat la Congresul al XII-lea, secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, arăta că „ industria chimică va înregistra un ritm anual de dezvoltare de aproape 10 la sută, fiind orientată mai hotărît spre valorificarea superioară a materiei prime și energiei. Menținînd cantitatea de țiței supus prelucrării la nivelul anului 1980, vom ridica substanțial gradul de chimizare (. . .)" [2].

În cincinalul 1986—1990, așa cum rezultă din proiectul Directivelor Congresului al XIII-lea al Partidului Comunist Român, chimia va ocupa primul loc ca pondere în industria românească. Ea se va dezvolta într-un ritm mediu anual de 8,5—9,0 la sută, fiind printre cele mai dinamice ramuri din economia națională. „ În propunerile privind dezvoltarea de perspectivă a industriei chimice, un loc

Prof. dr. EUGENIU NICULESCU-MIZIL, Centrul de Calcul al Industriei Chimice — București

de seamă au ocupat programele speciale pentru 25 de grupe de produse și programul dezvoltării științifice și extinderii progresului tehnic pe perioada 1986—1990, elaborate sub conducerea directă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu" [3].

Ritmul mediu anual mare de creștere a industriei chimice în perioada 1986—1990 este „ cu atît mai semnificativ, cu cît dezvoltarea se face în condițiile trecerii progresive de la chimia grea la cea de sinteză fină, a unor mutații în ceea ce privește structura pe subramuri a industriei chimice în sensul creșterii cu prioritate a domeniilor care asigură valorificarea superioară a materiilor prime, concomitent cu reducerea produselor energo-intensive" [3].

Această dezvoltare cantitativă și calitativă a industriei chimice a fost și va fi însoțită de o activitate permanentă de perfecționare a sistemelor de comandă automată a proceselor și instalațiilor tehnologice și de prelucrare automată a datelor necesare proceselor decizionale deosebit de complexe din această ramură care, prin esența ei, își realizează produsele în condiții speciale de riscuri (de incendiabilitate, de explozibilitate și de nocivitate toxică), riscuri ce trebuie eliminate tocmai prin fiabilitatea și siguranța sporită a sistemelor de conducere automată, care, implicit, determină și creșterea fiabilității și eficienței întregului sistem tehnologic.

În cei 40 de ani de dezvoltare neîntreruptă, chimia industrială românească a cunoscut 3 faze mari de automatizare:

— automatizarea cu aparatură de înregistrare și analizoare locale; de reglare automată locală; de conducere automată a instalațiilor, de la distanță (panou central);

— conducerea cu calculator în regim „off-line" și „on-line";

— conducerea cu „sisteme cu microprocesoare, cu inteligență artificială" și cu roboți, astfel:

a. „Controlul automat al procesului de producție, menținerea evoluției unor parametri în limitele definite, parametri ce altfel pot avea o evoluție întîmplătoare, constituie esențialmente o cucerire a secolului XX.

Utilizarea în primă instanță a regulatoarelor locale, iar apoi, după anii '30, a semnalului și regulatorului pneumatic a constituit elementul praxiologic esențial al dezvoltării ciberneticii ca teorie fundamentală și practică a conducerii proceselor tehnologice.

Dezvoltarea vertiginoasă a industriei chimice ce a urmat celui de-al doilea război mondial a impus conducerea proceselor tehnologice din camere de comandă, demonstrînd avantajele operării integrate a instalațiilor și ale creșterii productivității muncii obținute pe seama acestei concepții în automatizarea proceselor. În perioada celui de-al șaselea deceniu concepția tehnică asupra automatizării proceselor industriale și-a atins apogeul de dezvoltare.

(...) Proiectarea instalațiilor chimice cu aparatură de automatizare și control local a permis conducerea proceselor de la pupitre de comandă locale amplasate lîngă aparatele aflate sub directa observație a operatorului, eliberîndu-l de necesitatea efectuării unor drumuri pe trasee complicate, deseori la niveluri diferite de înălțime, pentru a trece de la un element de măsură sau comandă la altul.

Concentrînd indicațiile într-un singur loc, a devenit posibil controlul periodic al parametrilor cu frecvență mai ridicată și prin aceasta au scăzut posibilitățile de ieșire a procesului în afara limitelor parametrilor tehnologici stabiliți.

Concentrarea în camere de comandă special amenajate a informațiilor de pe întreaga instalație a permis operatorului coordonarea regimurilor de funcționare a utilajelor prin corelarea principalilor parametri tehnologici ai diferitelor utilaje pe baza unui model conceptual asupra instalației pe care operatorul și l-a format ajutat de prezența schemei mnemonice de pe panoul de comandă" [4].

În industria chimică românească conducerea de la distanță a proceselor tehnologice, prin intermediul panoului central, care a fost introdusă de la începutul anilor '60, este astăzi larg răspîndită. Primele tablouri de comandă automată au fost instalate începînd cu cele dintîi cetăți românești ale chimiei, platforma chimică și uzina de cauciuc din cadrul actualului Combinat Petrochimic Borzești, Combinatul de Fire și Fibre de la Săvinești și mai apoi la cele de la combinatele petrochimice de la Brazi, Pitești, de sodă Ocna Mureșului și Govora, de prelucrare cauciuc și mase plastice București, Jilava, Pitești etc., etc.

b. „Creșterea gradului de dotare a instalațiilor cu aparatură de automatizare și control, paralel cu creșterea taliei și complexității instalațiilor, a determinat creșterea sălilor de comandă pînă la dimensiuni costisitoare, ca în cazul rafinăriilor, instalațiilor de petrochimie, în ciuda miniaturizării și condensării aparaturii de măsură și control, mergînd pînă la suprimarea schemelor sinoptice.

Introducerea calculatoarelor de proces în conducerea proceselor tehnologice a rezolvat o bună parte din problemele de coordonare ridicate de instalații" [4].

Istoria conducerii cu calculatoare a proceselor tehnologice și a prelucrării automate a datelor în industria chimică a început odată cu măsurile luate de partid pe linia introducerii calculatoarelor și a informaticii în toate domeniile de activitate social-economică. Astfel, în lumina sarcinilor stabilite de Conferința Națională din 1967, de Congresul al X-lea al Partidului Comunist Român privind „promovarea largă a progresului tehnic în economia națională, extinderea proceselor tehnologice avansate, introducerea tehnicii electronice de calcul în producție și gestiune (...)", de „Programul privind perfecționarea sistemului informațional economico-social, introducerea sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor și dotare a economiei naționale cu tehnică de calcul în perioada 1971—1980", adoptat în ședința Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R. din 5. X. 1971 și de Hotărîrea C.C. al P.C.R. din aprilie 1972 adoptată în același sens, de Decretul 499/1973 și de alte documente de partid și de stat, informatica din industria chimică, purtînd, cu necesitate, am

prentele specifice — tehnice, tehnologice, economico-organizatorice și sociale ale ramurii — „s-a dezvoltat pe trei domenii principale (pentru inginerie, pentru conducerea proceselor tehnologice și pentru conducere generală — sau gestiune), ca un sistem cibernetic ierarhizat pe trei niveluri: informatica pentru conducerea ramurii, pentru conducerea centralelor și pentru conducerea întreprinderilor" [5].

În domeniul conducerii proceselor tehnologice, „lipsa studiului cibernetic al locului de muncă și existența a două canale informaționale concurente (și nu congruente) pentru operator, sub forma tablourilor de comandă păstrate cu toată aparatura necesară pentru cazul căderii sistemului de calcul, pe de o parte, și elementele informaționale ale calculatorului, pe de altă parte, au avut ca efect reducerea eficienței informațiilor prin apariția unui zgomot perturbator asociat redondanței astfel create.

Proiectarea camerelor de comandă, ca urmare a utilizării în conducerea instalațiilor exclusiv a echipamentelor periferice, a sistemelor numerice de conducere a proceselor, realizează reconcilierea situațiilor conflictuale provocate în stările decizionale ale operatorilor de proces de prezența datelor din surse diferite de informare, concomitent cu reducerea camerelor de comandă la dimensiuni rezonabile tehnic și economic.

Studii întreprinse în acest sens de către Centrul de Calcul al Industriei Chimice sînt într-un stadiu avansat de finalizare, conducînd la formularea unei concepții bazate pe echipamentele periferice ale calculatoarelor aflate în producția românească" [4].

În prezent calculatoarele electronice, în majoritate covîrșitoare de fabricație românească, conduc, cu funcții mai simple sau mai complexe, în toate subramurile industriei chimice, instalații și procese tehnologice foarte complicate, cum sînt cele de: piroliză (etilenă), polietilenă, acrilonitril, fire și fibre chimice (policondensare esteri și lactamă), sodă, amoniac, prelucrare cauciuc, prelucrare mase plastice, aluminiu etc. Dacă în anul 1975 era condusă cu calculator, o singură instalație, la finele actualului cincinal calculatoarele electronice vor conduce între 45—50 de instalații în zonele menționate. Eficiența tehnică, tehnologică și economică a conducerii cu calculator a proceselor tehnologice este mare. Dar ea este spectaculoasă atunci cînd procesul este condus în buclă închisă, sistemul electronic elaborînd și transmițînd direct comenzile pe baza analizei permanente a parametrilor săi de stare și a programelor optimale de conducere (la policondensarea esterilor de la Combinatul de Fibre Sintetice Iași, prin aceasta s-a obținut o creștere a capacității de producție și a producției de 20%, reducere de consumuri energetice, termice și electrice, de 5% și o reproductivitate perfectă a parametrilor calitativi ai produsului, de la șarjă la șarjă, iar prin conducerea directă cu calculatoare a proceselor de electroliză a aluminiului la Slatina s-au obținut economii de 200—300 kWh pe tona de aluminiu etc). În prezent sîntem preocupați să perfecționăm automatizarea cu calculator, închizînd buclele de reglare la cît mai multe dintre sistemele în funcțiune.

c. „După 1965 utilizarea aparatelor de măsurare în flux a calității — și a calculatoarelor de proces, a permis trecerea la etapa următoare a automatizării industriale, și anume la cibernetizarea proceselor tehnologice pe baza algoritmilor evoluați de conducere.

Evoluția rapidă a analizoarelor industriale ca urmare a perfecționării lor și îmbunătățirilor aduse pentru asigurarea funcționării în mediul industrial este legată totodată și de evoluția utilizării calculatoarelor de proces, echipamente capabile de a fructifica în timp real informațiile complexe obținute cu ajutorul acestor analizoare. Recent, avînd în vedere scăderea mare a prețului unităților de calcul, majoritatea acestor analizoare în flux conțin microcalculatoare de proces încorporate, permițînd utilizarea lor relativ independent față de calculatoarele destinate conducerii proceselor" [4].

Microprocesoarele în industria chimică românească, constituie o perfecționare a automatizării de dată relativ recentă. Microprocesoarele, consecință a integrării componentelor electronice pe scară foarte largă, concentrează o capacitate mare de memorie și de comandă într-un spațiu minuscul, ceea ce permite practicarea unei conduceri automate de înaltă tehnicitate în concepție distribuită, așa cum am văzut. Practic, orice zonă, a oricărui proces sau instalație industrială, chimică sau petrochimică poate fi controlată și comandată cu microprocesoare. În prezent, sînt conduse cu microprocesoare sau cu sisteme de calcul pe care le încorporează, instalații petrochimice (platforma III la Combinatul Petrochimic Midia și de furfurol la Combinatul Petrochimic Brazi), de fire și fibre sintetice (la Combinatul de Fire și Fibre Sintetice Cîmpulung-Muscel), electroliza aluminiului (la Întreprinderea de Aluminiu Slatina), și a fost condusă instalația de oxoalcooli de la Rîmnicu-Vîlcea. Se află în curs de instalare asemenea sisteme de conducere automată la instalația P V C-Rîmnicu-Vîlcea, la platforma H.P. de la Combinatul Petrochimic Borzești la Combinatul de Fire și Fibre Sintetice-Vaslui, la Combinatul Petrochimic Midia, la dispecerul energetic și la instalația de amoniac de la Combinatul de Îngrășăminte Chimice, Craiova.

Se află în curs de proiectare, perfecționarea automatizării cu microprocesoare la alumină (întreprinderile din Tulcea și Oradea), la dispecerul pentru utilități de la Combinatul Petrochimic Solventul, la instalația de degazolinare T.F.E.-Moinești și la dispecerul de producție și utilități de la Combinatul de Îngrășăminte Chimice-Slobozia.

Domeniile preferențiale pentru introducerea roboților industriali sînt: locuri cu condiții grele de muncă și mediu chimic toxic, operații tehnologice în zone sau instalații cu concentrații otrăvitoare, temperaturi înalte, efort fizic și psihic deosebit, turnătorie, dezasamblări și asamblări unde intervin mișcări repetitive plictisitoare, epuizante în unele situații pentru om, sau nocive.

În prezent, în industria chimică robotica se află la începuturile ei (se utilizează o instalație robot pentru desen automat la Centrul de Calcul al In-

dustriei Chimice şi un robot industrial la ringurile de filare de la Rifil Săvineşti).

Posibilitatea şi necesitatea implementării manipulatorilor şi roboţilor apar într-o serie de subramuri ale industriei chimice, în special în sectoarele de prelucrare a materialelor plastice, anvelope, articole tehnice din cauciuc, condiţionări şi ambalări de medicamente, cosmetice, lacuri şi vopsele, ambalare îngrăşăminte, negru de fum şi produse anorganice, în industria aluminiului şi a metalelor neferoase etc. [6].

Începînd cu anul 1984 se vor introduce minimum 100 de astfel de sisteme automatizate, în special în sectoarele menţionate.

Programul de perspectivă pentru introducerea manipulatorilor şi roboţilor în industria chimică, îşi propune ca în anul 1985, 50% din creşterea productivităţii muncii în ramura prelucrătoare a acesteia să se realizeze pe această bază.

Prezentăm cîteva dintre domeniile în care robotizarea se va dezvolta în viitorul apropiat.

I. În industria petrochimică

1. La însăcuirea şi manipularea negrului de fum.
2. La însăcuirea şi manipularea anhidridei ftalice.

II. În industria îngrăşămintelor

1. La însăcuirea şi manipularea îngrăşămintelor cu azot, a superfosfaţilor şi a ureei.

Efectele scontate sînt legate de exonerarea omului din spaţii cu nocivitate, creşterea productivităţii, reducerea pierderilor.

III. În industria aluminiului

1. Curăţirea zgurii din cuptoarele de la turnătorii, cu roboţi, conduce la: excluderea unor condiţii grele de muncă, reducerea pierderilor de metal în zgură cu circa 80%, îmbunătăţirea calităţii metalului.

2. Prin schimbarea anozilor la electroliză, cu roboţi, s-ar putea obţine: eliminarea efortului fizic, exonerarea muncitorilor din aria emanaţiilor nocive, mărirea gradului de precizie a aşezării anozilor în plan.

3. Demolarea cu roboţi a cuvelor de electroliză, la executarea reparaţiilor capitale exclude efortul fizic, elimină expunerea la emanaţii nocive a muncitorilor ce execută această operaţie, creşte productivitatea muncii la acest gen de lucrări, în primă estimare cu circa 60%.

4. Sudarea cu roboţi a plăcuţelor bimetal la tijele cu tetrapod ar asigura respectarea riguroasă a tehnologiei de sudură ceea ce ar diminua rezistenţa electrică a traseului respectiv cu circa 40 mV (circa 40 mil. kWh/an).

IV. În industria rafinării cuprului şi metalelor rare

Apare ca posibilă introducerea roboţilor industriali la:

1. Schimbarea anozilor la rafinarea Cu, Ag, Au.
2. Ambalarea şi însăcuirea pulberilor metalice în special la Cu (unde nivelul noxelor în suspensie este mult mai mare decît C.M.A.).
3. La fabricarea plăcuţelor de carburi metalice (widia şi similare) unde noua tehnologie de fabricaţie a plăcuţelor poate fi aplicată numai în condiţiile robotizării şi a supravegherii procesului de la distanţă, prin televiziune cu circuit închis.
4. La şarjarea cuptoarelor de aliaje (bronzuri).
5. La turnarea şi finisarea lingourilor de metale preţioase.

Motivaţiile unor asemenea aplicaţii constau în exonerarea operatorilor umani din mediul toxic, creşterea productivităţii muncii, apărarea integrităţii unor mari valori materiale.

Studierea introducerii roboţilor şi în alte subramuri este în plină desfăşurare.

★

Perfecţionarea sistemelor de conducere automată a proceselor tehnologice chimice, în paralel cu dezvoltarea, modernizarea şi sporirea eficienţei acestora, a constituit şi constituie parte integrantă a politicii consecvente a partidului şi statului, de stimulare a progresului ştiinţific şi tehnic, de introducere a cuceririlor lui în toate domeniile vieţii şi activităţii sociale.

Bibliografie

1. * * * Programul P.C.R. de făurire a societăţii socialiste multilateral dezvoltate şi înaintarea României spre comunism, Ed. Politică, Bucureşti, 1975.
2. NICOLAE CEAUŞESCU, Raport la cel de-al XII-lea Congres al P.C.R., Ed. Politică, Bucureşti, 1979.
3. DINU, GH. Cuvînt la Plenara C.C. al P.C.R. din 27.VI.1984, „Scînteia" 28.VI.1984.
4. FLORESCU, M., Cibernetizarea proceselor industriale, în „Cibernetica în slujba dezvoltării economico-sociale", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1983.
5. NICULESCU-MIZIL, E., Dezvoltarea informaticii în industria chimică. Rezultate şi perspective, în volumele I şi II, Eficienţa introducerii şi aplicării informaticii în industria chimică, C.C.I.Ch., Bucureşti, 1983.
6. * * * Ordinul Ministrului industriei chimice nr. 1207 din 7 iulie 1983, privind unele măsuri pentru introducerea manipulatoarelor şi roboţilor la instalaţiile din profilul de fabricaţie al Ministerului Industriei Chimice.

MIRCEA IOVU
ELENA BĂDĂU

Benziloxifenilbenzil sulfuri

C.Z. 661.719.2

Prin condensarea 4-mercaptofenoxidului de sodiu cu compuși clormetilați aromatici, au fost obținuți noi benziloxifenilbenzil sulfuri, compuși ce conțin fracțiunile eter și tioeter legate în poziția para de un nucleu benzenic central. Noii eter-tioeteri au fost oxidați cu H_2O_2 și CH_3COOH, cînd s-au obținut noi sulfonil-eteri. Compușii sintetizați au fost caracterizați prin analiza elementară cantitativă, analiză spectrală în IR, UV, ^1H—RMN și analiză termodiferențială.

Through the condensation of the sodium 4-mercaptophenoxide with aromatic chloromethyl, compounds were obtained such as new benzyloxyphenyl benzyl sulphides, compounds which contain the functions ether and thioether connected in the para position with the central benzenic nuclei. New ether-thioethers were oxidised with H_2O_2 and CH_3COOH, when new sulphonyl-ethers were obtained. The compounds synthesized were caracterized through elemental analysis, spectral analysis in IR, UV, ^1H—NMR and thermodifferential analysis.

Конденсацией 4-меркаптофеноксида натрия с ароматическими хлорометилированными соединениями были получены новые бензилоксифенил-бензил-сульфиды, соединения, содержащие эфирные функции, связанные в пара-положении к центральному бензольному ядру. Новые эфир-тиоэфиры окислялись H_2O_2 и CH_2COOH для получения новых сульфонил-эфиров. Синтетизированные соединения характеризовались количественным элементарным анализом, ИК, УФ, ^1H-ЯМР анализом и термодифференциальным анализом.

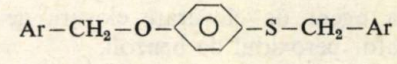
Interesul pentru obținerea de benzilfenil sulfuri a crescut în ultimele decenii, odată cu descoperirea proprietăților lor biologice.

Brookes și colab. [1] au sintetizat un număr mare de benzilfenil sulfuri, substituite cu halogeni sau cu alte grupări funcționale, cu scopul de a fi folosite ca acaricide sau miticide. Sinteza s-a realizat prin refluxarea tiofenolilor cu benzilhalogenuri în prezența etoxidului de sodiu.

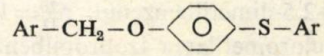
Într-o lucrare anterioară [2] s-a sintetizat benzilfenil sulfura și un număr mare de derivați substituiți la unul sau la ambele nuclee aromatice cu una sau două grupe metil, prin condensarea derivaților monoclormetilați aromatici cu tiofenoxizi de sodiu anhidri, la reflux, într-un amestec de etanol-benzen.

Tiofenoxizii alcalini anhidri au fost obținuți prin reacția dintre tiofenoli și hidroxidul de sodiu în mediu de etanol benzen, apa rezultată din reacție fiind îndepărtată prin distilare azeotropă.

În continuarea acestor cercetări, s-a trecut la sinteza de benzilsulfuri, substituite la nucleul benzenic cu grupe benziloxi. S-a obținut astfel o nouă grupă de eter-tioeteri, de formulă generală:



În literatura de specialitate [3, 4] benzileter-tioeterii, de formulă generală:



sînt prezentați ca avînd proprietăți insecticide și acaricide. Este de așteptat ca și eter-tioeterii sintetizați de autori, în care atît atomul de oxigen, cît și cel de sulf sînt legați de cîte o grupă benzil, să prezinte asemenea proprietăți.

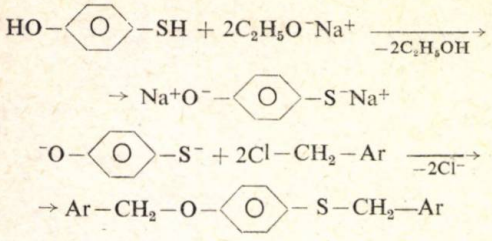
Obținerea noilor benziloxifenilbenzil sulfuri

Reacția de condensare a derivaților clormetilați cu 4-mercaptofenolul s-a realizat prin transformarea acestuia în urma reacției cu etoxidul de sodiu în sarea de sodiu anhidră.

Adăugînd derivatul clormetilat peste 4-mercaptofenoxidul de sodiu, care se găsește sub formă de

Prof. dr. MIRCEA IOVU și dr. chim. ELENA BĂDĂU, Institutul de Medicină și Farmacie — București. Facultatea de Farmacie.

suspensie în etanol, are loc atacul nucleofil al ionului fenoxid asupra derivatului clormetilat.



Se produce precipitarea imediată a clorurii de sodiu iar eter-tioeterul precipită cînd atinge limita de solubilitate în etanol, la temperatura de lucru. După 4—5 h de încălzire, la reflux slab, reacția este practic terminată. Prin filtrare se separă eter-tioeterul și clorura de sodiu precipitate din etanolul care mai conține eventual materii prime nereacționate și o mică parte din eter-tioeter. Clorura de sodiu se îndepărtează prin spălări repetate pe filtru cu mici cantități de apă.

Oxidarea sulfurilor la sulfone

Prin încălzirea noilor 4-benziloxifenilbenzil sulfuri la reflux timp de două ore, cu un exces de apă oxigenată, în mediu de acid acetic, are loc transfomarea grupei tioeter în grupă sulfonă. S-au obținut astfel noi sulfonil-eteri de formulă generală:

Partea experimentală

Materii prime

Reactivi comerciali:
4-Mercaptofenol, 95%, T.t. 30°C
Clorura de benzil, 99%, T.f. 175°C,
p-Clorbenzilclorura, 98%, T.t. 27—29°C
Reactivi sintetizați:
1-Clormetil-3-metilbenzenul, $n_D^{20}=1{,}5355$, și
1-Clormetil-4-metilbenzenul, $n_D^{20}=1{,}4752$, s-au obținut prin clorurarea fotochimică a *p*- și *m*-xilenilor, folosind ca agent de clorurare clorura de sulfuril, iar ca inițiator peroxidul de benzoil.

1-Clormetil-4-izopropilbenzenul, $n_D^{20}=1{,}5240$,
1-Clormetil-2,4-dimetilbenzenul, $n_D^{20}=1{,}5414$, și
1-Clormetil-2,5-dimetilbenzenul, $n_D^{20}=1{,}5315$ s-au obținut prin clorometilarea izopropilbenzenului, respectiv *m*- și *p*-xilenului, folosind paraformaldehidă, acid clorhidric și acid fosforic [5].

Sinteza noilor compuși

Condensarea sării de sodiu a 4-mercaptofenolului cu clorura de benzil

Într-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 0,46 g (0,02 moli) sodiu metalic și 25 ml etanol absolut. După dizolvarea sodiului se adaugă 1,26 g (0,01 moli) 4-mercaptofenol. Amestecul se încălzește la reflux 1—2 h.

După răcirea suspensiei obținute, se introduc în balon în picătură și sub agitare 2,52 g (0,02 moli) clorură de benzil. Are loc precipitarea imediată a clorurii de sodiu concomitent cu cea a eter-tioeterului.

După o încălzire la reflux 3—4 ore, reacția este completă. Produsul se filtrează, iar precipitatul se spală pe filtru cu 2 ml etanol, apoi de 2—3 ori cu cîte 3—4 ml apă, pentru îndepărtarea completă a clorurii de sodiu.

S-au obținut 2,2 g 1-benziloxi-4-benziltiobenzen cu t.t. 102—103°C. Randament 73,2%. După recristalizare din alcool izopropilic p.t. = 105°C.

Ceilalți eter-tioeteri au fost obținuți în condiții similare (tabelul 1).

Oxidarea 1-benziloxi-4-benziltiobenzenului la 1-benziloxi-4-benzilsulfonilbenzen

Într-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 0,61 g (0,002 moli) 1-benziloxi-4-benziltiobenzen și 20 ml acid acetic glacial. După dizolvare se adaugă 2 ml H_2O_2 30%, apoi se încălzește la reflux două ore. Amestecul se lasă în repaos 24 h. Precipitatul cristalin obținut, sub formă de paiete albe strălucitoare, se filtrează, se spală cu apă și se usucă.

S-au obținut 0,45 g 1-benziloxi-4-benzilsulfonilbenzen cu t.t. 150°C. Randament 74%.

Prin această metodă s-au obținut toți sulfonileterii indicați în tabelul 2.

Aparatură și metode de caracterizare

Determinarea carbonului și hidrogenului s-a efectuat prin combustie în tehnica semimicro.

Determinarea sulfului s-a efectuat prin oxidarea la sulfat după K a s t e r i n a [6].

Spectrele în IR, au fost înregistrate cu un spectrofotometru Specord 75 Carl Zeiss Jena, folosind tehnica pastilării cu KBr.

Spectrele în UV, au fost înregistrate cu un spectrofotometru Specord UV-Vis, Carl Zeiss Jena, la soluții în etanol.

Spectrele de RMN, au fost înregistrate cu un aparat Varian A-60 A, la soluții în DMSO deuterat și avînd ca standard intern TMS.

Analiza termodiferențială s-a efectuat cu ajutorul unui derivatograf de tip Paulik, Paulik-Erdey.

Rezultate și discuții

În tabelele 1 și 2, sînt prezentați noii eter-tioeteri respectiv noii sulfonil-eteri: formulele lor moleculare și de structură, rezultatele analizei elementare cantitative de carbon, hidrogen și sulf, temperaturile de topire și randamentele.

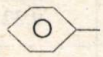
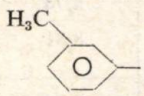
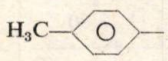
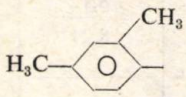
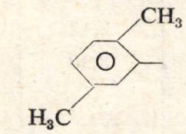
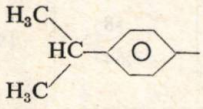
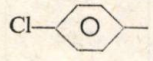
Se constată că eter-tioeterii sînt substanțe solide cu temperaturi de topire mai scăzute decît ale biseterilor similari, sintetizați într-o lucrare anterioară [7]. Deci după cum era de așteptat înlocuirea unui atom de oxigen cu un atom de sulf are ca rezultat o scădere considerabilă a temperaturii de topire.

Transformarea grupei tioeter în grupă sulfonă conduce la o creștere a temperaturii de topire, astfel încît sulfonileterii au temperaturi de topire cu circa 50°C mai ridicate decît tioeterii de la care au provenit.

Rezultatele analizei elementare cantitative confirmă formulele moleculare deduse din ecuațiile chimice de sinteză.

Tabelul 1

Ar—CH_2—S— —O—CH_2—Ar

Nr. crt.	Ar	Formula moleculară M	C% calculat/găsit	H% calculat/găsit	S% calculat/găsit	t.t., °C	η, %
1		$C_{20}H_{18}OS$ 306,40	78,39 / 78,87	5,26 / 5,60	10,46 / 10,40	105	73,2
2		$C_{22}H_{22}OS$ 334,45	79,00 / 79,12	6,63 / 6,95	9,58 / 9,54	52	61,5
3		$C_{22}H_{22}OS$ 334,45	79,00 / 79,21	6,63 / 6 82	9,58 / 9,48	115	62,8
4		$C_{24}H_{26}OS$ 362,50	79,51 / 78,96	7,22 / 7,14	8,84 / 8,78	94	64,9
5		$C_{24}H_{26}OS$ 362,50	79,51 / 79,20	7,22 / 7,04	8,84 / 8,82	67	63,4
6		$C_{26}H_{30}OS$ 390,94	79,87 / 80,21	7,73 / 7,96	8,20 / 8,36	104	62,1
7		$C_{20}H_{16}Cl_2OS$ 375,12	63,92 / 63,94	4,29 / 3,84	8,54 / 8,12	96	72,8

Structura noilor compuşi a fost confirmată de analiza spectrală în UV, IR şi de RMN.

Caracterizări spectrale

Spectre de rotaţie — vibraţie

Toţi compuşii sintetizaţi conţin în moleculă o funcţiune eter mixt, alifatic — aromatic. Datorită conjugării electronilor neparticipanţi ai atomului de oxigen cu electronii π din nucleul aromatic central are loc o creştere a ordinului legăturii C_{Ar}—O, concomitent cu o micşorare a celui corespunzător legăturii vecine O—CH_2. De aceea aceşti compuşi prezintă absorbţii puternice la 1 240 cm^{-1}. Această bandă, care este cea mai intensă din spectru a fost atribuită vibraţiei ν C_{Ar}—O asim; vibraţia de valenţă sim., produce o absorbţie slabă la 1 040 cm^{-1}.

Vibraţiile ν_{CH} ale nucleelor aromatice determină apariţia de benzi în regiunea 3 100—3 000 cm^{-1}, numărul lor fiind determinat de numărul şi poziţia substituenţilor la nucleele aromatice. Astfel în spectrul 1-benziloxi, 4-benziltiobenzenului există în această regiune trei benzi şi anume la 3 065, 3 045 şi 3 015 cm^{-1}, ultima fiind cea mai intensă (fig. 1).

S-au identificat şi benzile vibraţiilor de valenţă ale grupelor CH_2 şi anume la 2 920 cm^{-1} ν_{CH_2} asim., şi la 2 840 cm^{-1} ν_{CH_2} sim.

Vibraţia $\nu_{C=C}$ a scheletului benzenic produce o absorbţie intensă la 1 485 cm^{-1}, fiind însoţită de alte două absorbţii la 1 585 şi 1 450 cm^{-1}.

Benzile de absorbţie datorate vibraţiei de deformaţie γ_{C-H} ale atomilor de hidrogen rămaşi pe nucleele benzenice apar în regiunea 900—700 cm^{-1} şi diferă ca număr şi poziţie în funcţie de gradul de substituţie a nucleelor benzenice periferice. Întrucît toţi compuşii conţin în moleculă un nucleu benzenic *p*-disubstituit central, în spectrele compuşilor este prezentă o bandă intensă la 805 cm^{-1}, caracteristică acestuia.

1-Benziloxi-4-benziltiobenzenul prezintă în spectru (fig. 1) două benzi la 700 şi 770 cm^{-1}, corespunzătoare nucleelor benzenice monosubstituite.

În spectrele sulfonil—eterilor apar şi benzile SO_2 care nu existau în spectrele sulfurilor, şi anume la 1 310 cm^{-1} ν_{SO_2} asim., şi 1 150 cm^{-1} ν_{SO_2} sim. (fig. 2).

Spectre de excitaţie electronică

În literatură nu s-au găsit date asupra comportării spectrale în ultraviolet a unor compuşi care să conţină nuclee aromatice substituite concomitent cu atomi de oxigen şi sulf, cum este cazul eter-tioeterilor prezentaţi.

Spectrele în ultraviolet ale acestor compuşi au pus în evidenţă trei regiuni de absorbţie. În spectrul 1-benziloxi-4-benziltiobenzenului (fig. 3) există trei benzi principale de absorbţie la 210, 234 şi 260 nm. Desigur banda de la 210 nm este de tip etilenic (E_2).

Pentru a putea trage concluzii asupra naturii electronice a benzilor de la valori mai mari ale lungimii de undă s-a recurs la o comparaţie cu spectrele în

Tabelul 2

Ar—CH_2—SO_2—C$_6$H$_4$—O—CH_2—Ar

Nr. crt.	Ar	Formula moleculară M	C% calculat/găsit	H% calculat/găsit	S% calculat/găsit	t.t., °C	η, %
1	C$_6$H$_5$—	$C_{20}H_{18}O_3S$ 338,40	70,98 / 70,89	5,36 / 5,04	9,47 / 9,32	150	74
2	H_3C—C$_6$H$_4$—	$C_{22}H_{22}O_3S$ 366,45	72,10 / 72,36	6,05 / 6,14	8,74 / 8,81	121	71
3	H_3C—C$_6$H$_4$—	$C_{22}H_{22}O_3S$ 366,45	72,10 / 72,48	6,05 / 6,24	8,74 / 8,80	172	73
4	H_3C—C$_6$H$_3$(CH_3)—	$C_{24}H_{26}O_3S$ 394,50	73,06 / 73,02	6,64 / 6,80	8,12 / 8,21	156	65
5	H_3C—C$_6$H$_3$(CH_3)—	$C_{24}H_{26}O_3S$ 394,50	73,06 / 73,52	6,64 / 6,84	8,12 / 8,30	119	69
6	H_3C—CH(CH_3)—C$_6$H$_4$—	$C_{26}H_{30}O_3S$ 422,94	73,83 / 74,01	7,14 / 7,22	7,58 / 7,64	195	60
7	Cl—C$_6$H$_4$—	$C_{26}H_{16}Cl_2OS$ 407,12	58,95 / 59,20	3,95 / 4,10	7,87 / 7,94	200	62

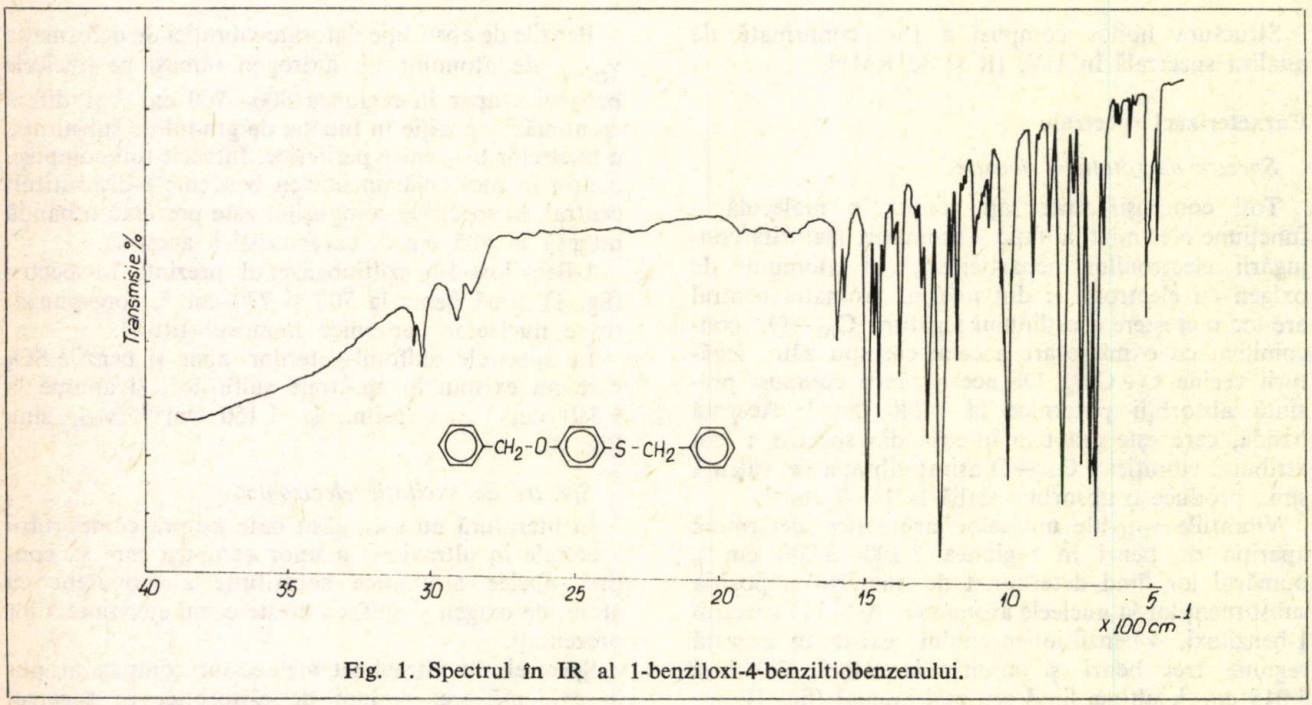


Fig. 1. Spectrul în IR al 1-benziloxi-4-benziltiobenzenului.

ultraviolet ale bis-eterilor similari şi ale altor eteri şi tioeteri aromatici.

Iovu şi Ispas [7] studiind spectrul UV al 1,4-bis(-benziloxi)benzenului în comparaţie cu al izomerului său 1,4-bis(fenoximetil)benzenului, arată că primul compus care conţine în moleculă un nucleu benzenic substituit în para cu două grupe eterice, absoarbe asemănător cu hidrochinona, la lungimi de undă mai mari (293 nm), faţă de izomerul său (271 nm), care se comportă asemănător cu fenolul.

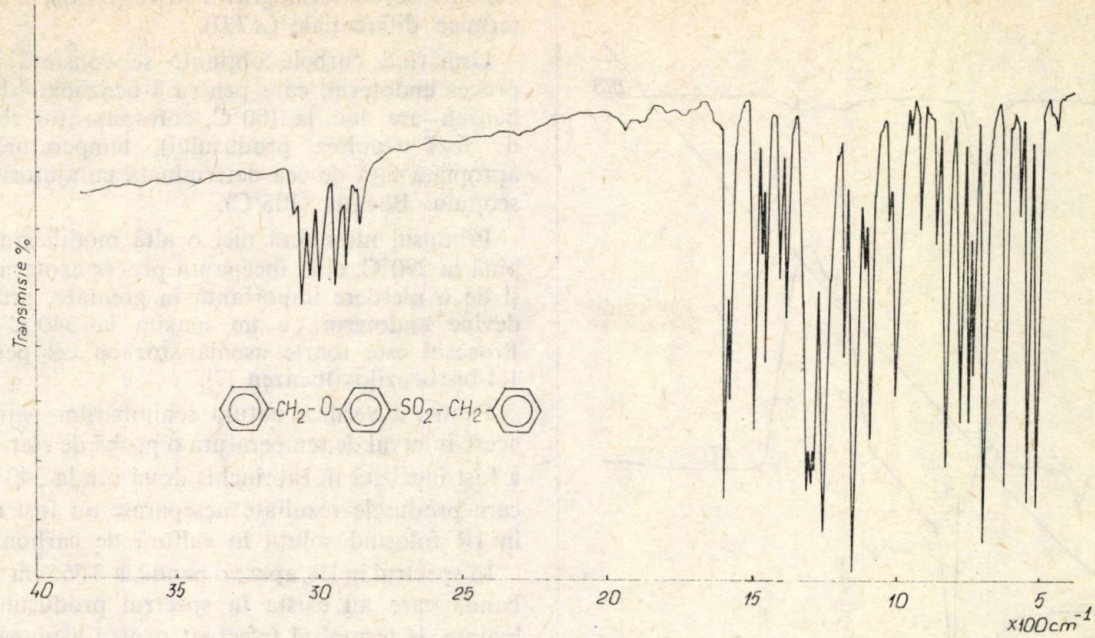


Fig. 2. Spectrul în IR al 1-benziloxi-4-benzilsulfonilbenzenului.

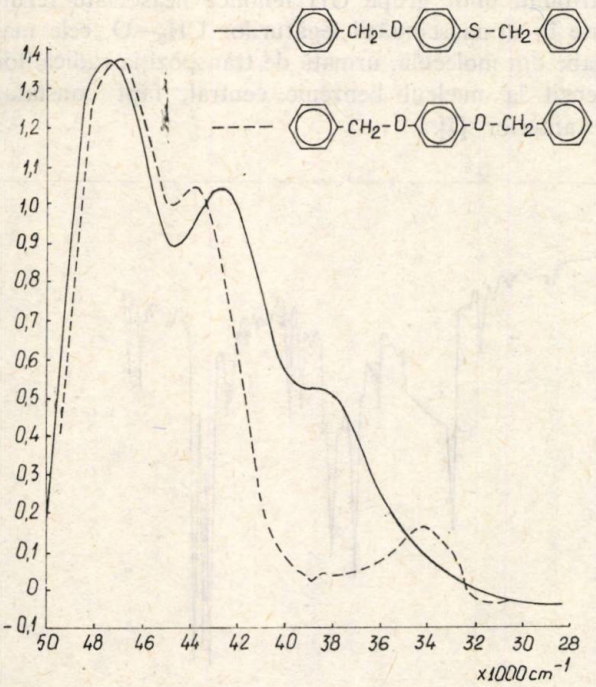


Fig. 3. Spectrul în UV al 1-benziloxi-4-benziltiobenzenului.

1-Benziloxi-4-benziltiobenzenul absoarbe la 262 nm deci la o valoare şi mai mică a lungimii de undă.

Se observă faptul că eter-bistioeterii sintetizaţi anterior [8], care conţin, de asemenea, în moleculă nuclee benzenice substituite concomitent cu atomi de oxigen şi sulf, prezintă benzi de absorbţie în ultraviolet la valori apropiate (266 nm).

Spectre de rezonanţă magnetică protonică

Spectrele de rezonanţă magnetică protonică evidenţiază existenţa protonilor din grupele metil substituite pe nucleele benzenice, cînd acestea există, ca şi existenţa grupelor metilenice. De exemplu pentru 1-benziloxi-4-benziltiobenzenul protonilor din grupa CH_2 legată de sulf le corespunde un singlet la $\delta = 4{,}04$ p.p.m., iar celor două grupe CH_2 legate de oxigen un singlet la $\delta = 5{,}07$ p.p.m.

Protonilor din poziţiile orto de pe nucleele aromatice faţă de oxigen le corespunde un multiplet la $\delta = 6{,}88$ p.p.m. la valori ale cîmpului mai mari decît cele corespunzătoare multipletului protonilor din aceleaşi poziţii faţă de sulf. Acesta din urmă însă se suprapune cu multipletul centrat la 7,25 p.p.m., corespunzător protonilor din nucleele aromatice benzilice (fig. 4).

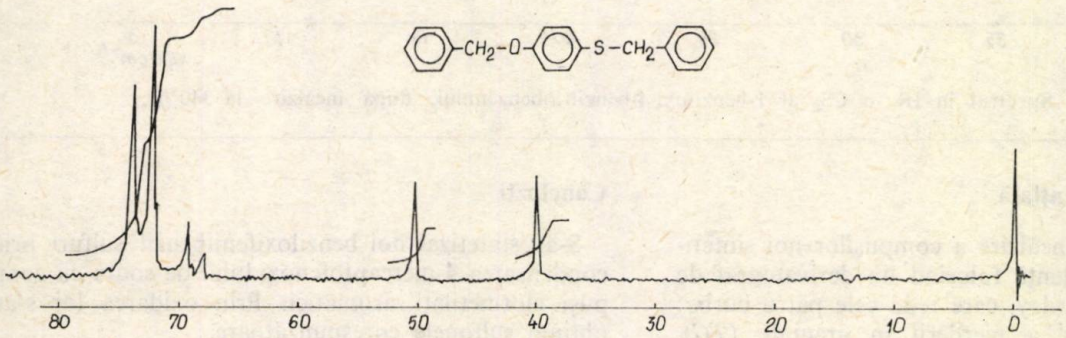


Fig. 4. Spectrul de RMN al 1-benziloxi-4-benziltiobenzenului.

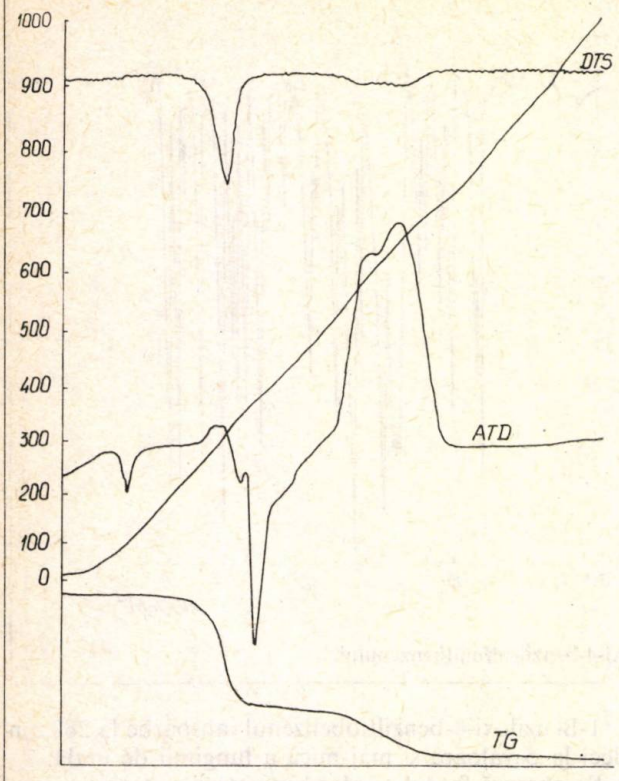


Fig. 5. Derivatograma 1-benziloxi-4-benziltiobenzenului.

derivata curbei termogravimetrice (*DTG*), şi a analizei termice diferenţiale (*ATD*).

Urmărind curbele obţinute se constată un prim proces endoterm, care pentru 1-benziloxi-4-benziltiobenzen are loc la 100°C, corespunzător schimbării de fază (topirea produsului), temperatură foarte apropiată faţă de cea determinată cu ajutorul microscopului Böetius (105°C).

Produsul nu suferă nici o altă modificare termică pînă la 290°C, cînd începe un proces exoterm, însoţit şi de o pierdere importantă în greutate, proces care devine endoterm cu un maxim la 340°C (fig. 5). Procesul este foarte asemănător cu cel petrecut la 1,4-bis(benziloxi)benzen [7].

Pentru a verifica natura schimbărilor petrecute în acest interval de temperatură o probă de eter — tioeter a fost încălzită în tub închis două ore la 340°C, după care produsele rezultate neseparate au fost analizate în IR folosind soluţii în sulfură de carbon.

În spectrul în IR, apare o bandă la 3 565 cm^{-1} (fig. 6), bandă care nu exista în spectrul produsului iniţial înainte de termoliză (efectuat pentru a putea fi comparat, tot în sulfură de carbon) (fig. 7). Banda este atribuită unor grupe OH fenolice neasociate rezultate în urma scindării legăturilor CH_2—O, cele mai slabe din moleculă, urmată de transpoziţia radicalilor benzil la nucleul benzenic central, fapt constatat şi anterior [7].

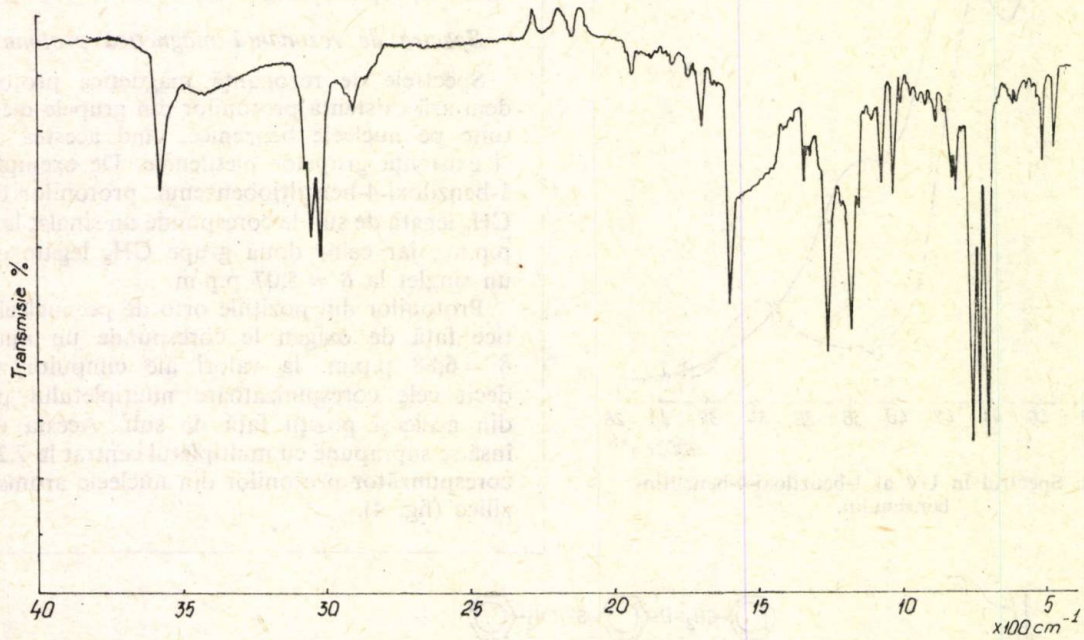


Fig. 6. Spectrul în IR în CS_2 al 1-benziloxi-4-benziltiobenzenului, după încălzire la 340°/C.

Analiza termodiferenţială

Comportarea la încălzire a compuşilor noi sintetizaţi s-a pus în evidenţă folosind un derivatograf de tip Paulik Paulik-Erdey, care redă cele patru curbe: a temperaturii (*T*), a pierderii în greutate (*TG*),

Concluzii

S-au sintetizat noi benziloxifenilbenzil sulfuri prin condensarea 4-mercaptofenoxidului de sodiu cu compuşi clormetilaţi aromatici. Prin oxidarea lor s-au obţinut sulfonele corespunzătoare.

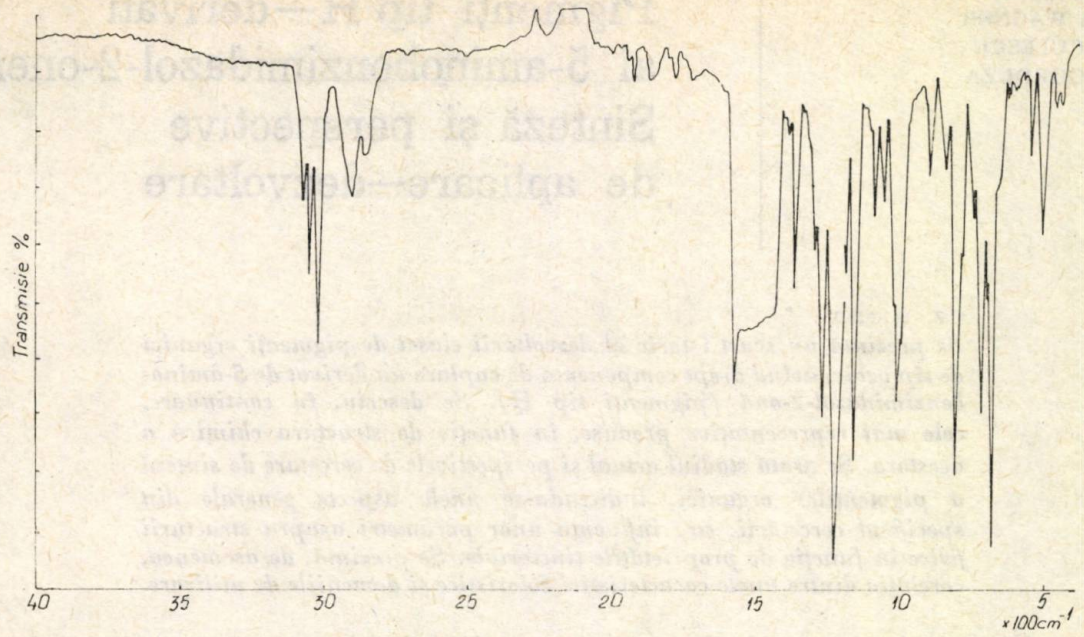


Fig. 7. Spectrul în IR în CS_2 al 1-benziloxi-4-benziltiobenzenului, înainte de încălzire.

Structura noilor compuşi dedusă din ecuaţiile chimice de sinteză a fost confirmată de analiza spectrală în IR, UV şi de RMN.

Comportarea la încălzire a noilor compuşi a fost pusă în evidenţă prin analiza termodiferenţială.

Bibliografie

1. BROOKES, R. F., CRANHAM, J. E., GREENWOOD, D., STEVENSON, H. A., J. Sci. Food. Agric., 9, 1958, p. 111.
2. IOVU, M., ANGELESCU, A., Rev. Roumaine Chim., 18, 1973, p. 263.
3. REIZSCHNEIDER, W., Brevet R.F.G., 2.516.382, 1975.
4. KARRER, F., FAROOG, S., Brevet S.U.A. 3.124.619, 1964.
5. VANSHEIDT, A. A., MELNIKOVA, E. P., KUHAREVA, L. V., Jurn. Priklad. Him., 23, 1960, p. 2151.
6. KASTERINA, T. N., KALININA, L. S. „Analiza chimică a răşinilor sintetice şi a materialelor plastice" (traducere din limba rusă), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1965, p. 42.
7. IOVU, M., ISPAS, F., Rev. Chim., (Bucureşti) 25, nr. 2, 1974, p. 102.
8. IOVU, M., BĂDĂU, E., Rev. Roumaine Chim., 16, 1981, p. 1149.

Intrat în redacţie: 29.IX.1983

cronică

EUROANALYSIS
Cracovia — Polonia, 26—31 august 1984

In perioada 26—31 august 1984, a avut loc la Cracovia cea de a V-a Conferinţă europeană de chimie analitică, denumită „Euroanalysis V".

Aceste conferinţe europene de chimie analitică sînt organizate din trei în trei ani de grupa de lucru de chimie analitică a Uniunii Societăţilor Europene de Chimie. Precedenta conferinţă a avut loc în august 1981, la Helsinki.

Aceste conferinţe prezintă un interes deosebit pentru chimiştii analişti, fiind cel mao important eveniment ştiinţific de chimie analitică european. Conferinţele acestea îşi au echivalentul numai în Statele Unite, unde în luna martie a fiecărui an, se organizează conferinţe similare, denumite conferinţe „Pittsburgh".

Programul conferinţei a cuprins un număr mare de comunicări ştiinţifice prezentate în faţă a peste 700 de participanţi.

Dintre conferinţele plenare se pot menţiona: „Chimia analitică în ştiinţă şi societate" de A. Hulancki, preşedintele acestei conferinţe"; „Analiza chimică a materialelor spaţiale" de Yu. Belyaev, care a pus în evidenţă performanţele realizate în domeniul analizei automate şi teleanalizei.

Au fost prezentate, de asemenea, o serie de plenare de secţie, dintre care menţionăm: „Caracterizarea speciilor în analiza organică de suprafaţă şi de urme" prezentată de R. Kellner; „Situaţia actuală şi tendinţe în analiza poluanţilor organici din mediu" prezentată de J. Huber, „Calculatorul ajută analiza calitativă a materialelor organice" prezentată de Z. Hippe în cadrul sesiunii speciale COBAC (chimia analitică bazată pe calculator).

În afara conferinţelor plenare şi a plenarelor de secţie, au fost prezentate un număr mare de lucrări sub formă de poster, care au cuprins principalele domenii ale chimiei analitice şi analizei chimice, ca de exemplu: voltametrice şi polarografie, spectrometrie de emisie şi de fluorescenţă, analiză de suprafaţă, spectrometrie de absorbţie atomică,s spectrometrie de masă, tehnici de separare, analiza prin injecţie în flux, chimia analitică bazată pe calculator (COBAC), analiza apelor, analiza farmaceutică şi clinică, analiza mediului, analiza geochimică, metode statistice în chimia analitică, analiza alimentelor.

Atît lucrările orale cît şi lucrările prezentate sub formă de poster au constituit obiectul unor largi discuţii ştiinţifice. Chimiştii analişti din România au prezentat următoarele lucrări: G. E. Baiulescu şi P. G. Zugrăvescu: „Noi concepte despre proba de analizat"; M. S. Ionescu, A. Ionescu, M. Lăzărescu şi G. E. Baiulescu: „Folosirea electrozilor cu membrană ion-selectivi pentru determinarea componenţilor activi din Intestopan „(poster); V. Ilie şi G. Vălulescu: „Analiza bisfenolului prin cromatografie de lichide cu fază inversă, caracterizarea primei trepte de sinteză a bisfenolului, a policarbonatului cu ajutorul acestei metode" (poster); C. Muzsnay şi E. Forizs: „Tipuri particulare de curbe de titrare conductometrică de tip AC. I. Folosirea senzorilor de argint şi argint amalgamot" (poster); M. Khalil şi C. Luca: „Echilibre de extracţie a unor combinaţii complexe cu liganzi macrociclici" (poster); T. H. Rakha, P. Filip şi N. Ştefan": Mandelazo I ca reactiv pentru determinarea Zh (IV) (poster).

Conferinţa Euroanalysis VI va avea loc la Paris, în 1987.

G. E. BAIULESCU

LIDIA STĂNESCU
LUMINIŢA WAGNER
ELENA NICULESCU
VALERIA GORDUZA

Pigmenţi tip H—derivaţi ai 5-aminobenzimidazol-2-onei. Sinteză şi perspective de aplicare—dezvoltare

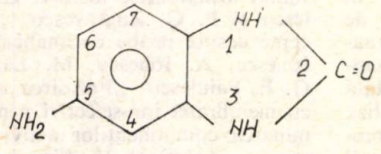
C.Z.: 667.622.3

Se prezintă un scurt istoric al dezvoltării clasei de pigmenţi organici de tip azoic, avînd drept componentă de cuplare un derivat de 5-aminobenzimidazol-2-onă (pigmenţi tip H). Se descriu, în continuare, cele mai reprezentative produse, în funcţie de structura chimică a acestora. Se arată stadiul actual şi perspectivele de cercetare de sinteză a pigmenţilor organici, indicîndu-se unele aspecte generale din specificul cercetării, ca: influenţa unor parametri asupra structurii fizice în funcţie de proprietăţile tinctoriale. Se prezintă, de asemenea, corelaţia dintre unele caracteristici coloristice şi domeniile de utilizare.

A review of the organic pigments development including the azoic type having as coupling component a 5-amino-benzimidazol-2-one derivative (pigments YH) is presented. The actual stage and the prospects in investigating the organic pigment synthesis is shown pointing out some general aspects, such as the influence of several parameters on the physical structure varying with the tinctorial properties. The correlation between some of the tinctorial properties and the application fields, is also presented.

Приводится краткий исторический обзор развития группы органических пигментов азотипа, имеющих в качестве компонента присоединения производное 5-амино-бензимидазол-2-она (пигменты типа H). Далее описываются наиболее представительные соединения в зависимости от их химического строения. Излагается современное состояние и перспективы исследований в области синтеза органических пигментов, с указанием на некоторые общие особенности исследования, такие как влияние некоторых параметров на физическую структуру в зависимости от способности крашения.

Sintetizaţi pentru prima dată de către firma Hoechst, în anul 1960 [1] pigmenţii azoici derivaţi ai 5-aminobenzimidazol-2-onei (I) s-au impus în practica tinctorială datorită calităţilor lor remarcabile: rezistenţe termice şi chimice superioare, nuanţă strălucitoare, tehnologii simple de tipizare şi aplicare.



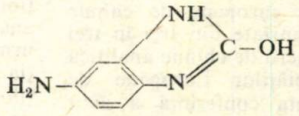
(I)

Cunoscuţi ca *pigmenţi H*, ei au fost lansaţi pe piaţa R.F.G. şi S.U.A. după 1964 sub denumiri comericiale: Hostaperm, Novoperm, PV—Echt etc.

Această lucrare prezintă rezultatele cercetărilor experimentale privind sinteza unor analogi ai pigmenţilor H, efectuaţi în scopul extinderii paletei coloristice a produşilor indigeni, în vederea creării unui sortiment optim de pigmenţi organici cu un domeniu larg de utilizare.

Introducerea heterociclului benzimidazolonic în structura pigmenţilor organici conduce la creşterea rezistenţelor la solvenţi şi la îmbunătăţirea considerabilă a rezistenţelor la lumină.

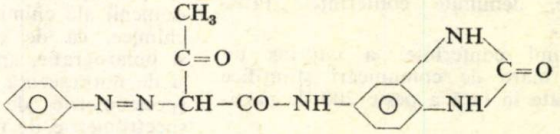
O serie de cercetări recente [2] pun în evidenţă caracterul aromatic al structurii benzimidazolonei (II), precizînd efectul diverşilor substituenţi asupra spectrelor electronice ale acestora:



(II)

Pigmenţii benzimidazolonici aparţin grupei de compuşi monoazoici care cuprind nuanţe de la galben-verzui trecînd prin oranj la roşu-albăstrui şi brun [1].

Pentru nuanţe galbene şi oranj structura de bază este:

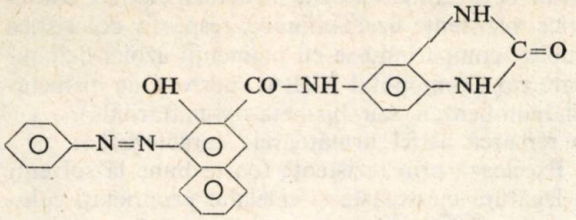


(III)

Produsele au drept componentă de cuplare arilida acetilacetică a 5-aminobenzimidazol-2-onei, iar amina este un derivat benzenic în nucleul căruia se pot grefa diferiţi substituenţi [3, 4].

Ing. LIDIA STĂNESCU, ing. LUMINIŢA WAGNER, ing. ELENA NICULESCU, ICECHIM Bucureşti. Centrul de Cercetări pentru Coloranţi
Ing. VALERIA GORDUZA, Institutul Politehnic — Iaşi.

Pentru nuanţele roşii-brune pînă la violet structura de bază este [5, 6]:



(IV)

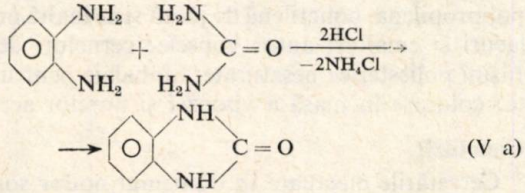
Produsele au drept componentă de cuplare un derivat de condensare al acidului BON cu 5-aminobenzimidazol-2-onă de tip naftol. În nucleul benzenic al aminei se pot grefa diferiţi substituenţi.

Preocupările cercetătorilor au constat în efectuarea cercetărilor de sinteză şi aplicare pentru realizarea unei palete de pigmenţi benzimidazolonici de diferite nuanţe, ţinînd seama de baza de materii prime şi intermediari existentă pe de o parte şi de completarea acesteia cu intermediarii specifici pentru această categorie de produse pe de altă parte.

Rezultate experimentale şi discuţii

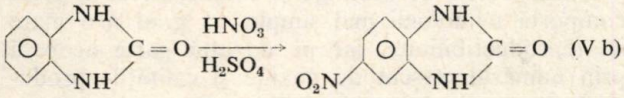
Iniţial s-au efectuat cercetările corespunzătoare pentru intermediarul de bază „5-aminobenzimidazol-2-onă" a cărui sinteză comportă următoarele faze:

— condensarea orto-fenilendiaminei diclorhidrat cu uree în mediu apos cu formarea benzimidazol-2-onei.



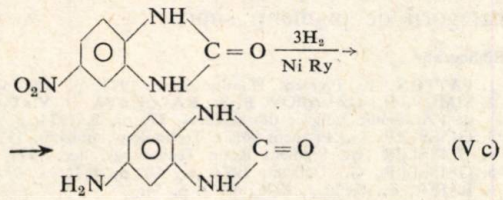
(V a)

— nitrarea benzimidazol-2-onei cu amestec sulfonitric cu obţinerea 5-nitrobenzimidazol-2-onei.



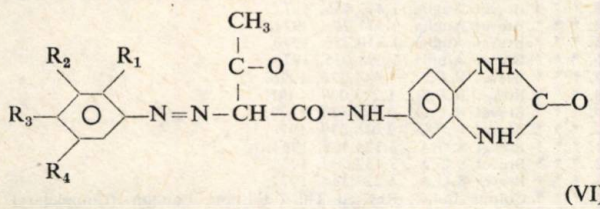
(V b)

— hidrogenarea catalitică a 5-nitrobenzimidazol-2-onei cu formare de 5-aminobenzimidazol-2-onă.



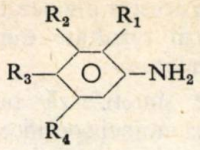
(V c)

Pigmenţii galbeni şi oranj sintetizaţi sînt derivaţi de 5-acetoacetilaminobenzimidazol-2-onă şi au următoarea formulă generală:



(VI)

Componenta de diazotare este o amină primară aromatică de forma:



R_1 = H, —COOH, NO_2, Hal.
R_2 = H, —COOH, $COOCH_3$, Hal. —CONHR.
R_3 = H, Hal.
R_4 = H, Hal., —$COOCH_3$, CONHR.

(VII)

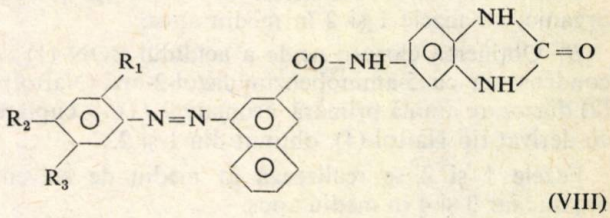
Pentru pigmentul galben tip Hostapermgelb H4G (P.Y. 151) $R_1 = COOH$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$, respectiv componenta de diazotare este acidul antranilic.

Pentru pigmentul galben tip PV-Echtgelb H2G (P.Y. 120) $R_1 = R_3 = H$; $R_2 = R_4 = COOCH_3$, respectiv componenta de diazotare este 5-aminoizoftalat de metil.

Pentru pigmentul portocaliu tip Novopermorange HL (P.O. 36): $R_1 = NO_2$; $R_2 = R_4 = H$; $R_3 = Cl$, respectiv componenta de diazotare este 4-clor-2-nitroanilina.

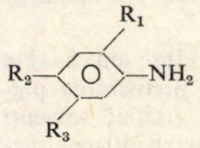
Se menţionează că şi arilida acetilacetică a 5-aminobenzimidazol-2-onei a fost sintetizată în cadrul lucrărilor de cercetare.

Pigmenţii roşii, violeţi şi bruni sînt derivaţi de 5-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-benzimidazol-2-onă (derivaţi de tip Naftol AS) şi au următoarea formă generală [14—23].



(VIII)

Se observă şi aici că diazocomponenta este o amină primară aromatică de forma:



R_1 = OCH_3, $COOCH_3$, Hal. NO_2
R_2 = H, NO_2, SO_2—$NHOH_3$, Hal.
R_3 = H, Hal., —$CONHC_6H_5$

(IX)

Pentru pigmentul roşu tip Novopermmaron HFM (P.R. 171): $R_1 = OCH_3$; $R_2 = NO_2$; $R_3 = H$, respectiv componenta de diazotare este 1-metoxi-4-nitroanilină (Baza de roşu KB).

Pentru pigmentul roşu tip Novopermrot HFT (P.R. 175): $R_1 = COOCH_3$; $R_2 = R_3 = H$, respectiv componenta de diazotare este antranilat de metil.

Pentru pigmentul roşu tip PV-Carmin HF3C (P.R. 176): $R_1 = OCH_3$; $R_3 = CONHC_6H_5$; $R_2 = H$, respectiv componenta de diazotare este 3-amino-4-metoxibenzanilida.

Pentru pigmentul violet tip Novopermbordeaux HF3R (P.V. 32): $R_1 = R_3 = OCH_3$; $R_2 = -SO_2HN-CH_3$, respectiv componenta de diazotare este 2,5-dimetoxi-1-amino-benzen-4-N-metilsulfonamidă.

Pentru pigmentul brun tip Hostapermbraun HFR (P.B. 25): $R_1 = R_3 = Cl$; $R_2 = H$, respectiv componenta de diazotare este 2,5-dicloranilina.

Pentru aceste categorii de produse, care formează obiectul lucrării, intermediarul de bază 5-aminobenzimidazol-2-onă intră în structura componentelor de cuplare.

Referitor la principiile de obţinere a acestor pigmenţi se pot prezenta o serie de concluzii rezultate din studiile de literatură şi experimentale:

1. Pigmenţii galbeni şi oranj se sintetizează în general în mediu apos prin diazotarea aminei specifice şi cuplarea cu 5-aceto-acetilaminobenzimidazol-2-onă, în condiţiile uzuale de lucru.

2. Pigmenţii bruţi de nuanţe galbene-oranj, obţinuţi din sinteză, se supun ulterior unor operaţii de prelucrare în solvenţi, care constau în tratarea produsului, în primă etapă cu solvenţi organici protici sau/şi aprotici bipolari la temperaturi ridicate (reflux), ca de exemplu, acidul acetic, etilenglicol, metanol, dimetilformamidă, piridină, N-metilpirolidonă, şi în final cu apă, în vederea obţinerii unor pigmenţi de puritate avansată şi în forma cristalină optimă pentru asigurarea nuanţei şi intensităţii dorite.

3. Pigmenţii roşii, violeţi şi bruni, derivaţi de 5-(2'-oxi-3-naftoilamino)-benzimidazol-2-onă se pot obţine pe 2 căi de preparare, şi anume:

A: Diazotare amină primară aromatică (1) → cuplare cu acid BON (2) → obţinerea clorurii acide a colorantului monoazoic (3) → condensare cu 5-aminobenzimidazol-2-onă (4).

Fazele 3 şi 4 se realizează în mediu de solvent organic, iar fazele 1 şi 2 în mediu apos.

B: Obţinerea clorurii acide a acidului BON (1) → condensarea cu 5-aminobenzimidazol-2-onă (Naftol); (2) diazotare amină primară aromatică (3) → cuplare cu derivat tip Naftol (4), obţinut din 1 şi 2.

Fazele 1 şi 2 se realizează în mediu de solvent organic iar 3 şi 4 în mediu apos.

Ca exemplu se menţionează sinteza pigmentului Brun tip Hostapermbraun HFR pe calea A (din 2,5-dicloranilină, acid BON, 5-aminobenzimidazol-2-onă).

4. Şi la această categorie de produse cu nuanţe roşii, violete şi brune este necesară prelucrarea pigmenţilor bruţi în solvenţi organici (iniţial solvenţi nepolari aromatici şi apoi solvenţi polari) pentru obţinereaunor produse unitare şi a formei cristaline optime.

5. Pentru toate categoriile de pigmenţi se studiază în special la fazele de cuplare, condensare sau condiţionare, influenţa adaosului de agenţi tensioactivi de tip anionic, neionic şi cationic, în funcţie de *p*H-ul mediului de reacţie.

6. Pentru obţinerea unor produse corespunzătoare are o deosebită importanţă calitatea materiilor prime, respectiv utilizarea de intermediari de puritate mare, condiţie de altfel necesară la toate categoriile de pigmenţi organici.

7. Respectarea parametrilor de lucru în sinteză, care se stabileşte pentru fiecare produs în parte (diluţie, *p*H, temperatură, agitare, agenţi tensioactivi), condiţionează obţinerea formei cristaline dorite a pigmenţilor, de structura fizică a particulei fiind dependente caracteristicile principale (nuanţă, putere de colorare etc).

8. După tratamentele de condiţionare-purificare a pigmenţilor rezultaţi din sinteză, produsele se usucă în general la temperaturi moderate (75—80°C) pentru a se evita aglomerarea.

Proprietăţi coloristice şi utilizări

Comparativ cu pigmenţii azoici clasici seria pigmenţilor H prezintă, datorită structurii chimice caracteristice, rezistenţe fizico-chimice, respectiv coloristice deosebite, comparîndu-se cu pigmenţii azoici de condensare tip Cromophtal (CIBA) (derivaţi de bis-beta-acetilaminobenzen sau bis-beta-oxi-naftarilidă).

Se remarcă astfel următoarele caracteristici:

— Excelează prin rezistenţe foarte bune la solvenţi şi în legătură cu aceasta şi celelalte proprietăţi coloristice sînt foarte bune.

— Au putere mare de acoperire pe toate suporturile.

— Au rezistenţă la migrare şi nu prezintă efecte de sîngerare.

— Rezistenţele la lumină sînt bune ÷ foarte bune.

— Rezistenţa termică este mare (peste 280°C) astfel încît îşi găseşte utilizări şi pentru lacuri auto (de exemplu Hostapermbraun HFR).

Legat de aceasta se menţionează că punctul de topire şi de descompunere a pigmenţilor de tip H este peste 320°C.

— Rezistenţa la intemperii este foarte bună.

— Unele sortimente au o transparenţă bună.

— Rezistenţa la parafinare este bună.

Se remarcă faptul că prezintă toxicitate minimă (nu conţin săruri de metale grele).

Datorită acestor caracteristici coloristice deosebite pigmenţii H îşi găsesc utilizări în foarte multe domenii, şi anume: colorare materiale plastice (PVC, polistiren, polipropilenă, polietilenă de joasă şi de înaltă presiune); lacuri şi emailuri auto; vopsele; cerneluri de tipare; răşini poliesterice nesaturate; ambalaje pentru alimente; colorare în masă a vîscozei şi fibrelor acrilice.

Concluzii

Cercetările efectuate în domeniul noilor sortimente de pigmenţi organici azoici (Pigmenţii tip Cromphtal şi tip H) au evidenţiat faptul că pigmenţii tip H prezintă o serie de avantaje şi anume, pe de o parte comportă tehnologii mai simple, cu grad mai mare de reproductibiiitate, iar pe de altă parte acoperă prin numărul crescut de nuanţe şi calităţile produselor, domenii variate de utilizare.

De asemenea, din punct de vedere economic, se evidenţiază prin preţuri de cost mai mici decît alte categorii de pigmenţi similari.

Bibliografie

1. PATTON, T., Pigment Handbook, I, 1973, p. 429, 543.
2. SIMOV, D., GALABOV, B. S., KALCHEVA, B. V., Comptes rendus de l'Academie Bulgare des sciences, 27, nr. 5, 1974, p. 663.
3. GEISSLER, G., Pigment Resin Technology, noiemb. 1977, p. 5.
4. GEISSLER, G., Pigment Resin Technology, dec. 1977, p. 5.
5. GEISSLER, G., Defazet, 1973, nr. 10, p. 464.
6. BAIER, E., Defazet, 1975, nr. 2, p. 54.
7. * * * Brevet Anglia, 1,008,166, 1962.
8. * * * Brevet Anglia, 1,216,356, 1968.
9. * * * Brevet Anglia, 1,317,809, 1970.
10. * * * Brevet Anglia, 1,398,015, 1972.
11. * * * Brevet Anglia, 1,451,259, 1974.
12. * * * Brevet Anglia, 1,456,540, 1974.
13. * * * Brevet Anglia, 1,473,556, 1974.
14. * * * Brevet Anglia, 1,371,706, 1974.
15. * * * Brevet Anglia, 1,310,756, 1970.
16. * * * Brevet Anglia, 1,398,015, 1975.
17. * * * Brevet R.F.G., 1,644,226, 1976.
18. * * * Brevet R.F.G., 1,217,008, 1961.
19. * * * Brevet R.F.G., 2,046,839, 1979.
20. * * * Brevet R.F.G., 2,048,839, 1979.
21. * * * Brevet S.U.A., 3.124,565, 1964.
22. * * * Brevet S.U.A., 3.137,686, 1965.
23. * * * Brevet S.U.A. 4,229,344, 1977.
24. * * * Colour Index, Revised Third Edition, London (Completare) 1975.

Intrat în redacţie: 28.IV.1984

RODICA VÎLCU
VIORICA DOGARU
ELENA DARAGIU
GABRIELA TUDUSCIUC

Sterilizarea radiochimică a unor produse farmaceutice. I

C.Z. 614.485:615.7

În lucrare s-au studiat efectul sterilizării radiochimice a unor substanțe utilizate în industria farmaceutică, și anume: vitamina A, vitamina A + D_2 și carbicolul sub formă de capsule gelatinoase, și influența acestei metode asupra stabilității lor chimice. De asemenea, sînt prezentate metodele de analiză termică diferențială (ATD) și calorimetrie dinamică diferențială (CDD) utilizate în scopul caracterizării efectelor radiosterilizării unor produse farmaceutice.

In this work, the effect of the radiochemical sterilization of some substances used in the pharmaceutical industry was studied as follows: vitamin A, vitamin A + D_2 and gel capsules of carbicole, and the influence of these methods on their chemical stability was also studied. The work also presents the methods of thermal differential analysis (TDA) and of differential dynamics (DDC) used in order to determine the effects of the radiosterilization of some pharmaceutical products.

В работе исследован эффект радиохимической стерилизации некоторых веществ, используемых в фармацевтической промышленности а именно: витамин А, витамин А+Д и карбиколь в виде желатиновых капсулах, а также влияние этого метода на их химическую устойчивость. Представлены методы дифференциального термического анализа АТД и дифференциальной динамической калориметрии СДД, используемых в целях характеризации эффектов радиостерилизации некоторых фармацевтических продуктов.

În această lucrare s-a testat, pe un grup de substanțe de interes farmaceutic, efectul sterilizării lor radiochimice și influența acestei metode asupra stabilității chimice a produselor. Procedeele clasice de sterilizare, la presiuni supraatmosferice, în autoclave, pot conduce la temperaturi care depășesc limita de stabilitate chimică a substanțelor. Pentru astfel de cazuri, se elimină pericolul de degradare, prin sterilizare la temperatura ambiantă, iradiindu-se probele cu doze adecvate de radiații gamma.

Metoda sterilizării cu radiații ionizante a cîștigat o răspîndire largă în numeroase țări și este privită ca o metodă de perspectivă. Limitele metodei sînt condiționate de apariția unor procese radiochimice care pot avea ca efect modificarea proprietăților biologice și a stabilității în timp ale produselor expuse iradierii.

Întrucît sensibilitatea la iradiere a unei substanțe depinde de factori foarte diverși, natura și gradul transformărilor radiochimice nu pot fi prevăzute. Din acest motiv efectele iradierii trebuie investigate pentru fiecare produs în parte. Dintre acești factori cei mai importanți sînt: starea fizică în care se găsește substanța (solidă, dizolvată, dispersată), valoarea concentrației sale, doza de iradiere, condițiile de mediu (conținutul în umiditate și oxigen, valoarea *p*H-ului și a temperaturii de iradiere, prezența unor adaosuri cu rol de radioprotector sau radiosensibilizator).

Prof. dr. doc. RODICA VÎLCU și chim. VIORICA DOGARU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice. Chim. ELENA DARAGIU, Centrul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — București.
Farmacist. GABRIELA TUDUSCIUC, Institutul pentru Controlul de Stat al Medicamentului și Cercetării Farmaceutice — București.

Metoda radiosterilizării prezintă interes, în special, pentru substanțele termolabile, cum sînt vitaminele, produsele sub formă de capsule gelatinoase ș.a.

Modificarea unor particularități macroscopice ale substanțelor sterilizate radiochimic față de starea lor neiradiată s-a scos în evidență prin estimări organoleptice, determinări cantitative, prin detectarea schimbării unor caracteristici termice a substanțelor (temperaturi de topire, călduri molare de topire), precum și prin caracterizări prin procedee cinetice a produselor iradiate și neiradiate.

S-au ales, ca metode experimentale pentru detectarea exactă a celor mai mici modificări determinate de acțiunea radiațiilor gamma asupra substanțelor studiate, procedee consacrate în literatura domeniului prin rigoarea principiilor pe care se fundamentează și precizia rezultatelor oferite [1].

Date experimentale

S-au selectat pentru studiu, produsele: vitamina A, vitamina A + D_2 și carbicolul, sub formă de capsule gelatinoase.

Întrucît dozarea vitaminei D_2 în prezența vitaminei A este foarte dificilă din cauza interferențelor apărute, pentru cercetarea stabilității radiochimice a vitaminei D_2 în soluție de ulei de floarea-soarelui s-au preparat soluții de aceeași concentrație, cu a perlelor, dar fără vitamina A.

Probele închise în ambalaj industrial (flacoane de sticlă), au fost iradiate la temperatură ambiantă în condiții aerobe cu ajutorul unei surse de radiații γ^{60} cobalt, de activitate 1400 Ci. Valoarea dozei

debit, determinată cu un dozimetru Fricke, a fost de 46,5 krad/h.

Radiosensibilitatea substanțelor active din cele trei produse a fost investigată pe domeniul de doze 0—2 Mrad prin: estimări organoleptice, determinări cantitative, analiză termică (calorimetrie dinamică diferențială) (CDD) și analiză termică diferențială (ATD), spectroscopie în IR și controlul capacității de degradare a perlelor.

Toate determinările s-au efectuat pe probe din aceeași serie de fabricație, probele neiradiate fiind considerate probe-martor. Vitamina A din produsul vitamina A și A+D_2 din produsul comercial vitamina A+D_2 s-au dozat spectrofotometric, conform normelor farmaceutice, iar feniletilcarbinolul s-a dozat printr-o metodă chimică, acetilînd gruparea hidroxilică cu anhidridă acetică în prezență de piridină, și titrînd apoi excesul de anhidridă acetică cu hidroxid de sodiu.

Spectrele în IR s-au înregistrat cu un spectrofotometru IR—Perkin Elmer 580 B, pe domeniul 4000—180 cm^{-1}, probele fiind sub formă de film pe bromură de potasiu.

Atît calorimetria diferențială dinamică, cît și analiza termică diferențială s-au aplicat în varianta unor aparate cu performanțe deosebite: calorimetru diferențial Perkin-Elmer, tipul DSC-2 și termobalanța aceleiași firme, tipul TGS-2.

Structura complexă a acestor substanțe la care se asociază în unele cazuri și existența unor impurități, a condus la rezultate greu de interpretat, îndeosebi în condițiile unui regim dinamic de temperatură impus de natura determinărilor.

În continuare se prezintă succint metodele de analiză termică diferențială (ATD) și calorimetrie dinamică diferențială (CDD) utilizate pentru prima dată, în scopul caracterizării efectelor radiosterilizării unor produse farmaceutice.

Determinările s-au efectuat în atmosferă controlată de argon.

Datele de analiză termogravimetrică au fost prelucrate pe baza teoriei Freeman-Carroll [2] în vederea obținerii parametrilor cinetici ai procesului de descompunere termică. Energia de activare, ordinul de reacție și variația masei cu temperatura sînt corelate de relația:

$$\frac{\frac{-\Delta E^*}{2{,}303\,R}\,\Delta(1/T)}{\Delta \log W_r} = -n + \frac{\Delta \log \frac{dw}{dt}}{\Delta \log Wr} \qquad (1)$$

unde:

T este temperatura, (K) $W_r = W_\infty - W$;

W_∞ — masa probei la sfîrșitul procesului de descompunere;

W — masa probei la timpul t;

ΔE^* — energia de activare, kcal/mol;

W, W_∞, dW/dt se obțin direct din curbele termogravimetrice și termodiferențiale.

Reprezentînd grafic $\Delta \log \frac{dW}{dt} \Big/ \Delta \log W_r$ în funcție de $\Delta\left(\frac{1}{T}\right) \Big/ \Delta \log W_r$ se obține o dreaptă (dreapta Freeman-Carroll) din a cărei pantă se poate calcula energia de activare, iar din ordonata la origine ordinul de reacție.

Rezultatele furnizate de analiza termică diferențială s-au completat cu datele obținute prin calorimetrie dinamică diferențială. Variația de entalpie asociată proceselor fizico-chimice caracterizate termogravimetric se formulează printr-o relație adaptată particularităților metodei CDD:

$$\Delta H = \frac{KAS}{G.V_H}, \text{ cal/g} \qquad (2)$$

unde:

K este constanta aparatului;

A — aria picului înregistrat, mm^2;

S — sensibilitatea aparatului, mcal/s;

G — masa probei, mg;

V_H — viteza de derulare a hîrtiei înregistratului, mm/min.

Sînt prezentate în continuare rezultatele obținute în studiul celor trei probe considerate.

Complexitatea termogramelor obținute pentru vitamina A — capsulă uleioasă (monoalcool primar cu 5 legături duble conjugate, cu formula brută $C_{20}H_{30}O$), corespunde structurii complicate a acestui compus [3]. Aceste termograme evidențiază descompunerea termică foarte lentă a vitaminei A, uleioasă, desfășurată în mai multe etape care se întrepătrund și nu pot fi separate: ca urmare nu s-au putut calcula parametrii cinetici ai procesului de degradare termică.

Studiul comparativ al termogramelor obținute pentru proba neiradiată și pentru cea iradiată cu doze de pînă la 2 Mrad, evidențiază că ambele probe sînt stabile în atmosferă de argon pînă la 90°C. Viteza maximă de descompunere se obține la 405°C pentru proba neiradiată și la 390°C pentru cea iradiată.

Examinarea probelor de vitamina A prin calorimetrie dinamică diferențială a indicat, pentru entalpia de descompunere, valoarea de 71,5 cal/g în cazul probei neiradiată și 53 cal/g pentru cea iradiată, ceea ce relevă o destabilizare, din punct de vedere chimic, a vitaminei A uleioasă, în urma iradierii cu radiații gamma.

Rezultatele determinărilor cantitative pentru substanța activă, din produsul vitamina A sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

INFLUENȚA IRADIERII GAMMA ASUPRA SUBSTANȚEI ACTIVE VITAMINA A PALMITAT DIN PERLELE GELATINOASE DE VITAMINA A FORTE

Doză iradiere, Mrad	Conținut substanță activă/capsulă, U.I. **	G, molecule/100 eV
0	55,176	0,00
0,5	54,072	0,73
1,0	53,028	0,73
1,5	52,700	0,73

** 1 UI vitamina A palmitat = 0,55 μg.

G reprezintă randamentul radiochimic, adică numărul de molecule transformate prin absorbția unei energii de 100 eV.

Se poate vedea că vitamina A este foarte sensibilă la iradiere în soluție uleioasă. Degradarea radiolitică a vitaminei A din produsul vitamina A forte crește liniar cu doza de iradiere, randamentul radiochimic de descompunere fiind 0,73 molecule/100 eV.

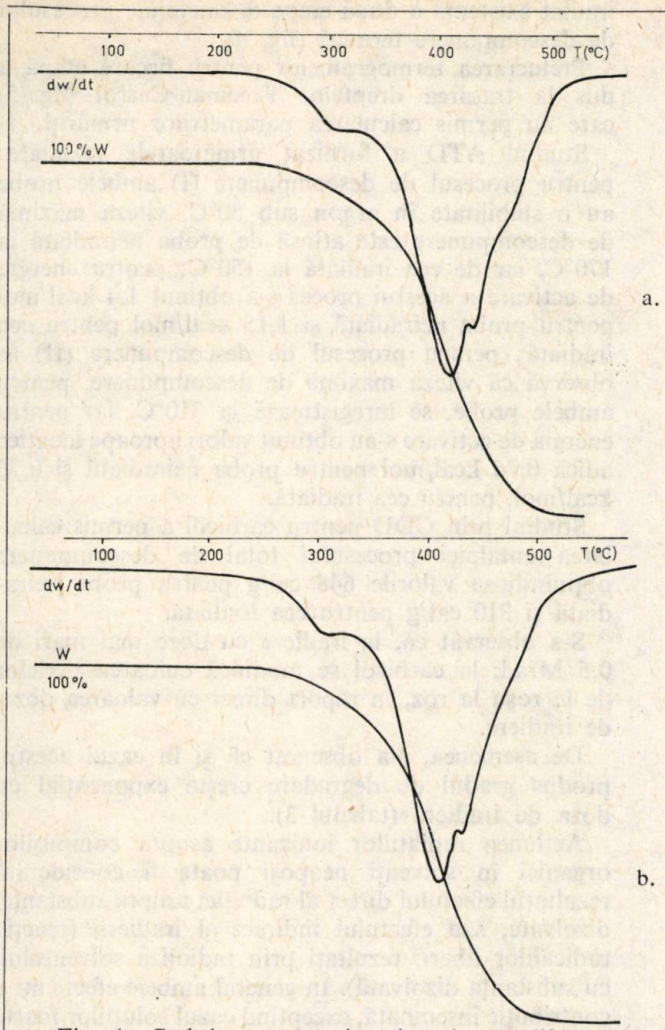


Fig. 1. Curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale pentru vitamina A uleioasă:
a — neiradiată; *b* — iradiată.

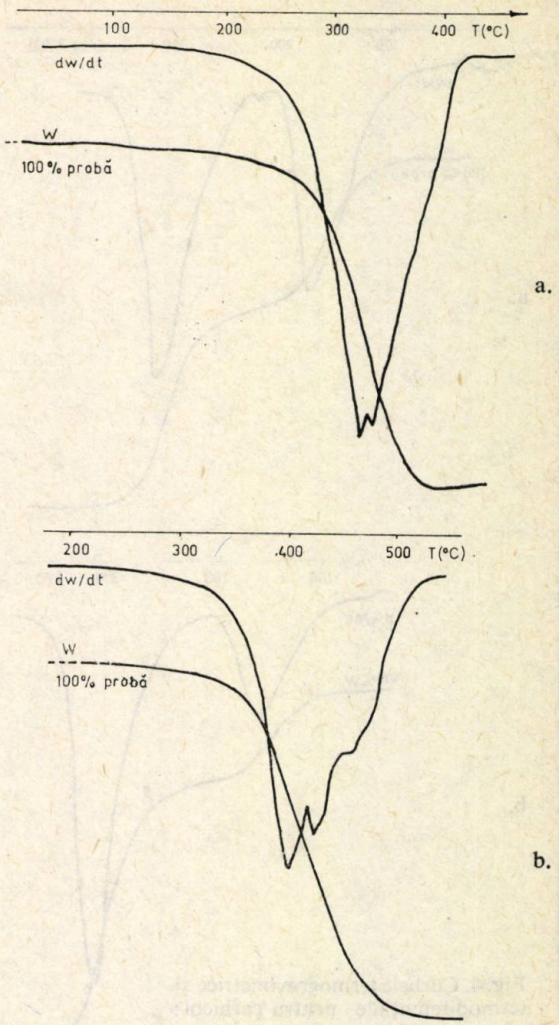


Fig. 2. Curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale pentru vitamina $A+D_2$:
2 a — neiradiată; *2 b* — iradiată.

Supunînd aceluiaşi studiu termic produsul vitamină $A+D_2$, s-au obţinut atît pentru proba neiradiată, cît şi pentru cea iradiată termograme destul de complicate, urmare a structurii complexe a produsului, (fig. 2) dar care au permis determinarea parametrilor cinetici ai procesului de degradare termică.

Prelucrarea acestor termograme a permis trasarea dreptelor Freeman-Carroll (fig. 3) din care s-au calculat parametrii cinetici ai procesului de descompunere termică.

Studiul comparativ al termogramelor evidenţiază că ambele probe neiradiată şi iradiată, au stabilitate în argon pînă la 190°C, prezentînd o viteză maximă de descompunere la 420°C, proba neiradiată şi la 400°C cea iradiată.

Pentru energia de activare a procesului de descompunere termică a celor două probe s-au găsit valorile 0,67 kcal/mol, respectiv 0,59 kcal/mol. Pentru acest produs, calorimetria dinamică diferenţială a furnizat, pentru entalpia procesului de descompunere valoarea de 250 cal/g pentru proba neiradiată şi 172 cal/g pentru cea iradiată.

S-a constatat, de asemenea, că iradierea cu doze de pînă la 2 Mrad nu modifică aspectul (culoarea)

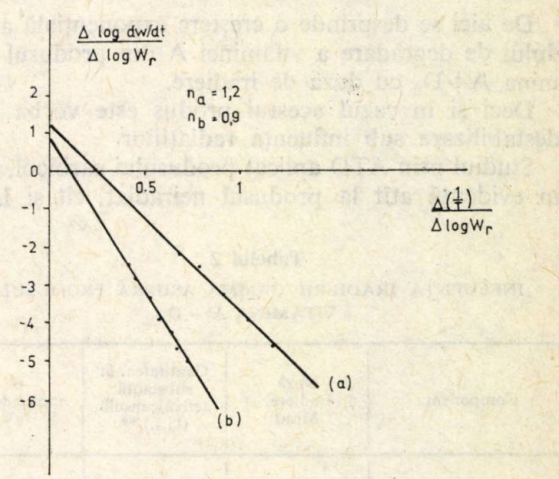


Fig. 3. Dreptele Freeman-Carroll pentru vitamina $A+D_2$:
a — neiradiată; *b* — iradiată.

perlelor şi nici capacitatea de dezagregare. Rezultatele determinărilor cantitative pentru acest produs sînt prezentate în tabelul 2.

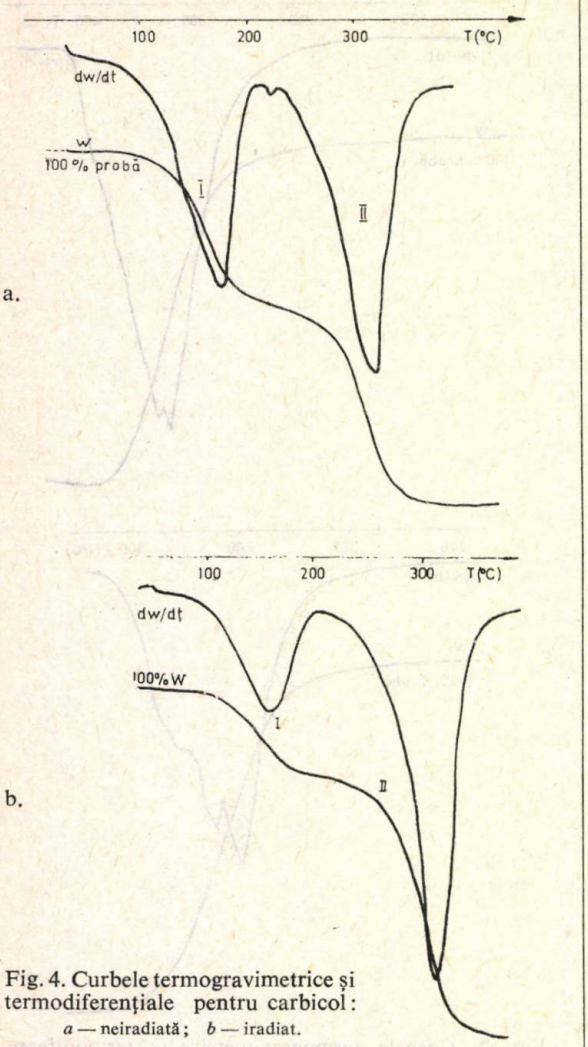


Fig. 4. Curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale pentru carbicol: *a* — neiradiată; *b* — iradiat.

De aici se desprinde o creştere exponenţială a gradului de degradare a vitaminei A din produsul vitamina A+D_2 cu doza de iradiere.

Deci şi în cazul acestui produs este vorba de o destabilizare sub influenţa radiaţiilor.

Studiul prin ATD aplicat produsului carbicol, pune în evidenţă atît la produsul neiradiat, cît şi la cel iradiat existenţa a două etape distincte ale procesului de descompunere termică (fig. 4).

Prelucrarea termogramelor pentru fiecare etapă a dus la trasarea dreptelor Freeman-Carrol (fig. 5) care au permis calcularea parametrilor urmăriţi.

Studiul ATD a furnizat următoarele rezultate: pentru procesul de descompunere (I) ambele probe au o stabilitate în argon sub 50°C, viteza maximă de descompunere este atinsă de proba neiradiată la 170°C, iar de cea iradiată la 150°C; pentru energia de activare a acestui proces s-a obţinut 1,4 kcal/mol pentru proba neiradiată şi 1,15 kcal/mol pentru cea iradiată; pentru procesul de descompunere (II) se observă că viteza maximă de descompunere, pentru ambele probe, se înregistrează la 310°C, iar pentru energia de activare s-au obţinut valori aproape identice adică 0,76 kcal/mol pentru proba neiradiată şi 0,70 kcal/mol, pentru cea iradiată.

Studiul prin CDD pentru carbicol a permis calcularea entalpiei procesului total de descompunere obţinîndu-se valorile 648 cal/g pentru proba neiradiată şi 310 cal/g pentru cea iradiată.

S-a observat că, la iradiere cu doze mai mari de 0,5 Mrad, la carbicol se modifică culoarea perlelor de la roşu la roz, în raport direct cu valoarea dozei de iradiere.

De asemenea, s-a observat că şi în cazul acestui produs gradul de degradare creşte exponenţial cu doza de iradiere (tabelul 3).

Acţiunea radiaţiilor ionizante asupra compuşilor organici în solvenţi neapoşi poate fi considerată rezultatul efectului direct al radiaţiei asupra substanţei dizolvate, sau efectului indirect al iradierii (reacţia radicalilor liberi, rezultaţi prin radioliza solventului, cu substanţa dizolvată). În general ambele efecte au o contribuţie însemnată, exceptînd cazul soluţiilor foarte diluate (efectul indirect) sau al substanţelor pure (efectul direct).

La doze mai mici de 0,5 Mrad viteza de degradare este redusă datorită prezenţei antioxidantului din compoziţia perlelor (butirhidroxianisol), apoi creşte cu doza de iradiere.

Această comportare poate fi explicată admiţînd degradarea radiolitică a antioxidantului şi partici-

Tabelul 2

INFLUENŢA IRADIERII GAMMA ASUPRA PRODUSULUI VITAMINA A + D_2

Componenta	Doză iradiere, Mrad	Cantitatea în substanţă activă/capsulă, (U.I.) **	*G*, molecule/100 eV
Vitamina A palmitat	0	2427,5	0
	0,5	2403	0,365
	1	2379	0,365
	1	2379	0,365
	1,5	2257,5	0,850
Vitamina D_2	0	550	0
	1,5	550	0
	2	550	0

** 1 UI vitamină D_2 = 0,025 μg.

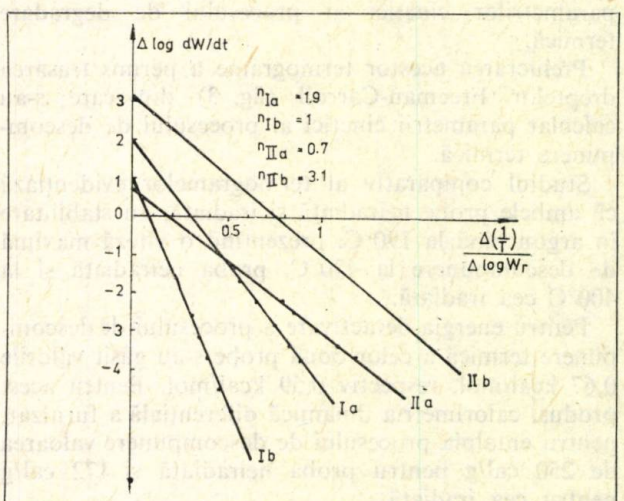


Fig. 5. Dreptele Freeman-Carrol pentru carbicol: *a* — neiradiat; *b* — iradiat.

Tabelul 3

INFLUENȚA IRADIERII GAMMA ASUPRA PRODUSULUI CARBICOL

Doză iradiere, Mrad	Conținutul în substanță activă/capsulă, g	Molecule/100 eV
0	0,109	0
0,5	0,1057	4,2
0,75	0,1024	5,6
1,0	0,099	6,3
1,5	0,086	9,4

parea crescută a speciilor radicalice, provenite de la solvent și substanța dizolvată, la degradarea principiului activ (deci efectul indirect al iradierii).

Uleiul de floarea-soarelui și uleiul de parafină care intră în compoziția perlelor de vitamina A, vitamina A+D_2 și carbicol au fost, de asemenea, analizate prin aceste metode [4].

Efectul iradierii asupra produselor studiate s-au examinat atît prin spectroscopie în IR, prin ATD și CDD, cît și prin analiză cantitativă. De remarcat că spectroscopia în IR nu a pus în evidență transformările produse de iradiere: spectrele în IR ale probelor de vitamina A soluție uleioasă, vitamina D_2 soluție uleioasă și carbicol neiradiate și iradiate cu doze de pînă la 5 Mrad, sînt identice.

Efectele iradierii asupra perlelor din produsele analizate, cu doze de 0,5 Mrad, au fost depistate prin metodele ATD și CDD, datorită sensibilității aparaturii. Rezultatele obținute prin aceste metode au relevat diferențe nete pentru probele neiradiate și cele iradiate.

Discuții și concluzii

Rezultatele analizei cantitative conform prevederilor normelor farmaceutice și ale analizei termice pun în evidență faptul că vitamina A palmitat și feniletil carbinolul sînt foarte sensibile la iradierea în soluție uleioasă, în timp ce vitamina D_2 prezintă stabilitate radiochimică pe domeniul de doze investigat, 0—2 Mrad. Aceste rezultate sînt confirmate și de literatura de specialitate [5—6].

Un studiu comparativ [6] asupra radiosensibilității vitaminelor liposolubile în soluție de izooctan arată că atît în condiții aerobe, cît și anaerobe, stabilitatea la iradiere scade în ordinea următoare: Vitamina K > Vitamina D > Vitamina A > Caroten > Vitamina E.

Autorii acestui studiu au scos în evidență și faptul că oxigenul stabilizează la iradiere vitamina D și K și labilizează moleculele vitaminelor A și E.

Studiul de față duce la cîteva concluzii privind acțiunea radiațiilor gamma asupra produselor examinate.

Vitamina D_2 poate fi iradiată în soluție uleioasă în scopul sterilizării sau reducerii încărcăturii microbiene, fiind stabilă la iradierea în dozele adecvate.

Vitamina A palmital și feniletilcarbinolul, nu pot fi iradiate în soluție uleioasă sub formă de produse finite (capsule gelatinoase) deoarece iradierea lor cu radiații gamma este însoțită de degradare chiar la valori mici ale dozei de iradiere.

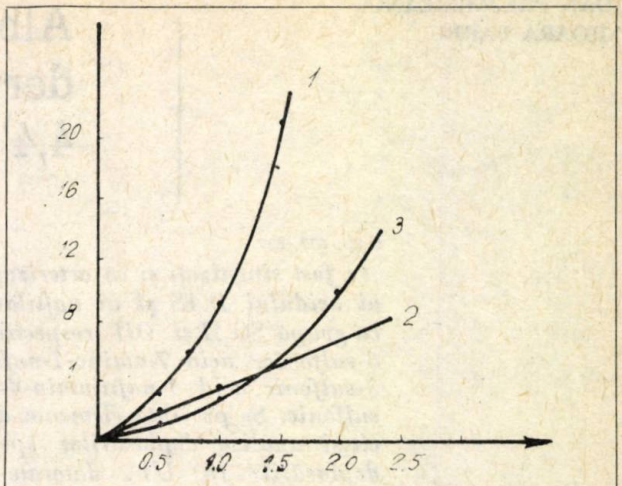


Fig. 6. Dependența valorilor gradului de descompunere radiolitică de doza de iradiere:
1 — carbicol; *2* — vitamina A din produsul vitamina A forte; *3* — vitamina A din produsul vitamina A+D_2.

Urmărindu-se dependența gradului de descompunere radiolitică de doza de iradiere, s-au obținut pentru cele trei produse ale studiului curbele prezentate în figura 6.

La doza de 0,5 Mrad; conținutul în substanță activă se menține în limitele prevăzute de cerințele farmaceutice deși este ușor diminuat față de martor: 1% pentru vitamina A din produsul vitamina A+D_2, 2% pentru vitamina A din produsul vitamina A forte și 3% pentru carbicol.

Doza de 0,5 Mrad s-a dovedit a fi suficientă pentru sterilizarea acestor produse.

Cu toate acestea nu se recomandă această metodă de sterilizare deoarece este foarte probabil ca degradarea produselor să continue în timp, din cauza mobilității crescute a speciilor radicalice în faza lichidă și a aportului crescut al efectului indirect al iradierii, la degradarea principiului activ. De asemenea, uleiul de floarea-soarelui care intră în compoziția perlelor de vitamina A și A+D_2 se degradează la doze chiar mai mici de 0,5 Mrad produșii săi de radioliză fiind toxici [7, 8]. Uleiul de floarea-soarelui ar putea fi înlocuit cu ulei de soia care [9] se știe că nu dă produși toxici de iradiere.

Ar fi posibil ca în timp să apară modificări în structura produselor iradiate, prin prelungirea efectului radiațiilor, ulterioară radiosterilizării. Din acest motiv se impune continuarea determinărilor prin urmărirea probelor la intervale de timp corect alese, în vederea stabilirii certe a ipotezei enunțate.

Bibliografie

1. GRAY, A. P. Thermochimica Acta **1**, nr. 6, 1970, p. 563.
2. FREEMAN, E. S., CARROLL, B., J. Phys. Chem. **62**, 1958, p. 394.
3. SORU, E. Biochimie medicală, Ed. de Stat pentru Literatură Științifică, 1953.
4. VÎLCU. RODICA, DOGARU VIORICA, DARAGIU ELENA, Rev. Chim. (București) (în curs de apariție).
5. BHUSNAN, B., KUMTA, U. J. Agr. Food. Chem. **25**, nr. 1, 1977, p. 131.
6. KNAPP, F. W., TOPPEL, A. T. J. Agr. Food. Chem. **9**, 1961, p. 430.
7. IVANOV, St., STAMATOV, St., Seifen-Ole-Fette-Wachse, **104**, nr. 6, 1978, p. 151.
8. ZHUROVLEV, A. T., LOMOVA, M. A., Med. Radiol., **6**, nr. 2, 1961, p. 46—51.
9. LANG, K., BASSLER, K., FOOD H., Irradiation, Proc. Symp. Karlsruhe 6—10 June, 1966.

Intrat în redacție: 14.V.1984

IOAN PREJMEREANU
MIOARA BARBU

Albitori optici bis-triazolici derivați ai acidului 4,4'-diamino-stilben-2,2'-disulfonic

C.Z.: 677, 827

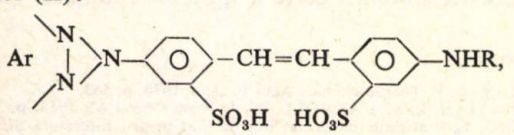
Au fost sintetizați și caracterizați albitori optici bis-triazolici derivați ai acidului DAS și ai naftilaminelor substituite în diverse poziții cu grupa SO_3H și OH respectiv, 2-naftilamina, acid 2-naftilamin-6-sulfonic, acid 7-amino-1-naftol-3-sulfonic, acid 6-amino-1-naftol-3-sulfonic, acid 1-naftilamin-4-sulfonic și 8-amino-1-naftol-3,6-disulfonic. Se prezintă elemente de sinteză și purificare a produselor, cît și analiza deplasărilor spectrale în domeniul UV. Se explică deplasările în UV, datorate influenței și poziției substituenților, pe baza stabilității structurilor amfiionice și a legăturilor de hidrogen. Se prezintă elemente de afinitate și putere de albire optică pe fibre de bumbac, triacetat de celuloză, poliamidă, poliacrilonitril și poliester.

Bis-triasolic optical bleaching agents are synthesized and characterized as derivatives of DAS and of naphtylamines substituted in different positions with the group SO_3H and OH, respectively, 2-naphtylamine, 2-naphtylamine-6-sulphonic acid, 7-amino-1-naphtol-3-sulphonic acid, 1-naphtylamine-4-sulphonic acid and 8-amino-1-naphtol-3,6-disulphonic acid. Elements of synthesis and purification of products are presented along with the analysis of spectral shiftings in the UV range. The shifting in UV due to the influence and to the position of substituents is explained on the basis of zwitterion structures stability and of hydrogen bonds. The paper presents elements of affinity and optical bleaching power on cotton fibers, cellulosis triacetate, polyamide, polyacrylonytrile and polyester.

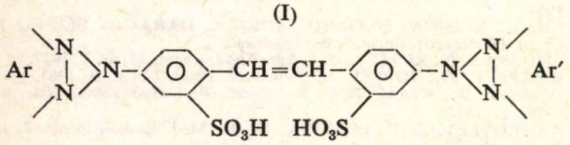
Были синтезированы и охарактеризованы бистриазольные оптические отбелители, производные Д.А.С. кислоты и нафтиламинов, замещенных в различном положении группами SO_3H и OH, соответственно 2-нафтил-амина, 2-нафтиламин-6-сульфоновой кислоты, 7-амино-1-нафтол-3-сульфоновой кислоты, 6-амино-1-нафтол-3-сульфоновой кислоты, 1-нафтиламин-4-сульфоновой кислоты и 8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфоновой кислоты. Излагаются элементы синтеза и очистки продуктов, как и анализ спектральных смещений в УФ области. УФ смещения объясняются влиянием и положением заместителей на основе стабильности амфионных структур и водородных связей. Представлены элементы сродства и способности оптического отбеливания на хлопчатобумажных целлюлозных, полиамидных, полиакрилонитрильных и полиэфирных волокнах.

Drivații triazolici ai acidului 4,4'-diamino-stilben-2,2'-disulfonic acid DAS formează o clasă de albitori optici, care se remarcă prin sinteza relativ simplă și proprietățile de albire optică superioare ale unor reprezentanți.

Prezența celor două grupe aminice în pozițiile 4 și 4' ale acidului DAS permite obținerea fie a derivaților mono-triazolici (I), fie a derivaților bis-triazolici (II):



(I)



(II)

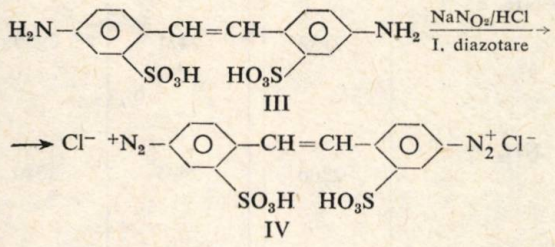
Chim. IOAN PREJMEREANU. Întreprinderea de Medicamente și Coloranți „Sintofarm" București.
Ing. MIOARA BARBU, Întreprinderea de Anvelope „Victoria" — Florești.

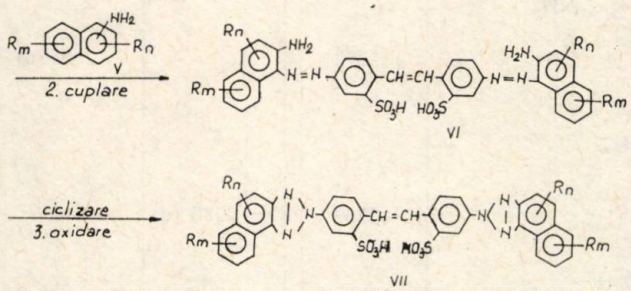
Dacă sinteza și utilizarea în domeniul albirii optice a compușilor de tip I, respectiv, a derivaților 4-ariltriazolilstilbenului sînt bine studiate și cunoscute [1], posibilitatea utilizării compușilor bis-triazolici (II), respectiv, a albitorilor optici 4,4'-bis-ariltriazolilstilbenici s-a impus mai greu, și anume, odată cu lansarea de către firma Bayer a produsului Blankophor G (C.I. 40647, Fluorescent Brightener 40) [2, 3]. Acest albitor optic are o puternică fluorescență albastră-verzuie și rezistență superioară la lumină și hipoclorit de sodiu.

Deși au fost descoperiți cu circa 3 ani înaintea clasei similare a albitorilor optici 4-ariltriazolilstilbenici, respectiv, în 1948, derivații bis-triazolici (II) au fost mult mai puțin studiați, existînd relativ puține date despre aceste structuri. Sînt cunoscute o serie de produse, atît asimetrice cît și simetrice, în care Ar = Ar' și în care resturile arilice aparțin, în majoritatea cazurilor, unor structuri naftalinice.

Sinteza bis-triazolilor (II) simetrici constă, în acest caz, în tetrazotarea acidului DAS (III) și cuplarea

cu naftilamine simple sau substituite (V), în poziția orto față de grupa aminică $-NH_2$ a cuplantei. Bis-*o*-amino-azoderivatul (VI) astfel obținut se oxidează la bis-triazolul (VII), prin procedee cunoscute, fiind practicate oxidările cu sulfat de cupru amoniacal în mediu apos [4, 5], sulfat de cupru în mediu de piridină [6, 7] sau hipoclorit de sodiu, în prezența hidroxidului de sodiu [3, 4]:





Au fost astfel sintetizați și caracterizați numeroși derivați (VII), în care R_m și R_n ($n = 0, 1, 2$ și 3) reprezintă H sau grupe sulfonice, provenind de la cuplante (V), de tipul: betanaftilamină [7], acid 2-naftilamin-1-sulfonic [8], acid 1-naftilamin-4-sulfonic [4], acid 2-naftilamin-5-sulfonic [4, 9], acid 2-naftilamin-6-sulfonic [4], acizi 1- sau 2-naftilamin-3,6-disulfonici [3], acid 1-naftilamin-3,7-disulfonic, acid 1-naftilamin-3,8-disulfonic, acid 2-naftilamin-6,7-disulfonic, acid 1-naftilamin-3, 6, 8-trisulfonic [3].

În vederea lărgirii acestei game de albitori optici bis-triazolici, s-au realizat cercetări privind sinteza unor structuri derivînd de la acizi hidroxi-naftilamin-sulfonici, precum și studii privind influența naturii și poziției substituenților pe nucleul naftalinic asupra proprietăților spectrale și optice ale acestor albitori optici.

Partea experimentală

1. *Sinteza albitorilor optici*

Au fost sintetizate structuri bis-triazolice (VII) în care R_n, R_m = H, SO_3H, OH, derivînd de la cuplantele (V) prezentate în tabelul 1.

Pentru exemplificarea sintezei se prezintă obținerea structurii IX. Celelalte structuri se obțin în mod similar cu modificări de sinteză ce țin seama de diferențele structurale, solubilitățile și vitezele de reacție diferite, de la caz la caz.

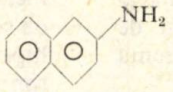
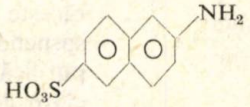
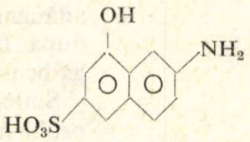
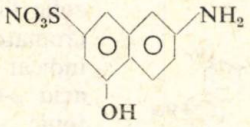
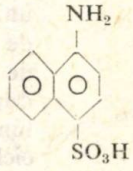
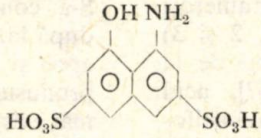
Sinteza structurii IX. Se diazotează 18,5 g acid DAS (0,05 M) sub formă de soluție de 85 g/l cu 29,5 ml acid clorhidric de 32% (0,3 M) și 6,9 g azotit de sodiu (0,1 M) la 0—5°C, timp de 2 h. Suspensia sării de diazoniu, căreia i s-a preluat excesul de acid azotos cu acid sulfamic se picură, timp de 1,5 h peste o soluție obținută prin dizolvarea la 40°C a 22,3 g acid Brönner (0,1 M) în 200 ml apă și 4,28 g hidroxid de sodiu (0,107 M), căreia i s-au adăugat și 28 g acetat de sodiu. După 2 h de cuplare, se ridică temperatura la 50°C și se menține timp de 30 min. la $pH = 6$, după care se filtrează la 50°C. Pasta de colorant monoazoic se suspendă în 250 ml apă, se încălzește la 80°C și se alcalinizează cu 20 g hidroxid de sodiu (0,5 M). La 100°C, se adaugă în 1,5 h 0,34 M hipoclorit de sodiu, menținîndu-se masa de reacție timp de 1,5 h în prezența hipocloritului de sodiu. Se răcește la 20°C și se filtrează precipitatul, apoi se suspendă în 200 ml apă. Se încălzește la 100°C, se purifică prin adăugarea a 2 g cărbune și 0,03 M hipoclorit de sodiu și se filtrează. Se precipită la rece prin adăugarea a 10% clorură de sodiu, obținîndu-se după filtrare și uscare 19,5 g pulbere de culoare galben-deschis.

Sinteza bis-*o*-amino-azoderivaților (VI) nu a ridicat probleme deosebite, oxidarea acestora la ciclul triazolic fiind realizată cu hipoclorit de sodiu. Analiza cromatografică a bis-*o*-amino-azoderivaților (VI) a indicat că derivații de la beta-naftilamină (respectiv, acid 2-naftilamin-1-sulfonic), acid 2-naftilamin-6-sulfonic și acid 1-naftilamin-4-sulfonic sînt produse unitare, nefiind necesare purificări prealabile, înainte de faza de ciclizare. În cazul derivaților provenind de la acizi hidroxi-naftilamin-sulfonici, s-au obținut, după reacția de orto-cuplare, amestecuri de produse, fiind necesare o serie de purificări înainte de faza de ciclizare, prin precipitări repetate cu clorură de sodiu. S-a constatat, tot prin analiză cromatografică că, după faza de ciclizare cu hipoclorit de sodiu în mediu apos și în prezență de hidroxid de sodiu și filtrarea produsului brut obținut (VII), pe lîngă produs ciclizat, mai există, în toate cazurile și indiferent de parametrii și raportul reactanților, o cantitate variabilă de bis-*o*-amino-azoderivat (VI) neciclizat. În scopul obținerii unor bis-triazoli cu compoziție unitară, la purificarea produselor brute s-a practicat o nouă oxidare cu hipoclorit de sodiu (în proporție de 5—10%, față de treapta I de oxidare) obținîndu-se, în acest fel, produse pure cromatografic. Această nouă oxidare nu degradează produsele ciclizate, așa cum a arătat H a n o u s e k [4], prin ruperea dublei legături C = C a stilbenului, randamentul de produs ciclizat rămînînd constant, în schimb, crescînd foarte mult puritatea produselor. Este de remarcat că, în cazul hidroxi-derivaților, cantitatea de hipoclorit de sodiu necesară este dublă față de produsele fără grupa hidroxi, pentru a se obține un grad comparabil de ciclizare. Necesitatea purificării bis-*o*-amino-azoderivaților (VI) provenind de la acizi hidroxi-naftilamin-sulfonici, cît și solubilitatea mult mai crescută în apă a bis-triazolilor (VII) rezultați, ceea ce a provocat pierderi la purificarea produselor finite, constituie cauza randamentelor mai scăzute comparativ cu structurile fără grupe hidroxi. Au fost încercate și variante de oxidare cu sulfat de cupru, la care s-a renunțat, datorită efectelor negative ale urmelor ionilor Cu^{2+} în compoziția bis-triazolilor rezultați, asupra proprietăților fluorescente ale acestora.

2. *Prezentarea și interpretarea datelor spectrale*

Albitorii optici cu structurile VIII—XIII au fost analizați prin spectroscopie în UV, urmărindu-se influența naturii și poziției substituenților de pe ciclul

Tabelul 1

Nr. crt.	Denumirea cuplantei (V)	Structura cuplantei (V)	λ_1, Å	λ_2, Å	λ_3, Å
1	Beta-naftilamină		2200	—	2726
2	Acid Brönner		2152	2421	2900
3	Acid gama		2200	2495	3040
4	Acid I		2272	—	2865 (u)
5	Acid naftionic		2200	2380 (u)	3162
6	Acid H		2345	—	3200

naftalinic asupra valorii lungimii de undă la care are loc absorbția în regiunea UV a spectrului, comparativ cu aceleași influențe în cazul cuplantelor (V) de bază. Valorile lungimilor de undă unde au loc absorbțiile în UV în cazul cuplantelor (V) de bază sînt prezentate în tabelul 1.

Se observă că introducerea în structura beta-naftilaminei a unui substituent atrăgător de electroni, respectiv, grupa SO_3H în cazul acidului Brönner, provoacă o deplasare batocromă a maximului de absorbție a benzii B, $\Delta\lambda = 174$ Å, iar introducerea suplimentară a unei grupe auxocrome, respectiv, OH în cazul acidului gama, mărește valoarea deplasării batocrome, la $\Delta\lambda = 314$ Å, efectul suplimentar al grupei OH fiind de $\Delta\lambda = 140$ Å. În cazul acidului I, în care grupa sulfonică SO_3H nu are un efect complementar cu grupa NH_2 deplasarea batocromă față de beta-naftilamină, $\Delta\lambda = 139$ Å, este datorată doar prezenței auxocromului OH. În cazul acidului H, datorită prezenței a două grupe sulfonice cît și a auxocromului OH, se observă o deplasare batocromă față de acidul naftionic de $\Delta\lambda = 38$ Å.

Interpretarea datelor spectrale în cazul albitorilor optici bis-triazolici (VII) derivați de la structurile analizate ridică probleme mai complexe, datorită apariției pe nucleul naftalinic a încă unui atom de azot. Valorile lungimilor de undă la care are loc absorbția în UV în cazul bis-triazolilor VII sînt prezentate în tabelul 2.

Analiza datelor spectrale se va face pe maximul specific în UV al albitorilor optici de tip stilbenic, situat în jurul valorii de 3500 Å, respectiv, λ_4 din tabelul, care reprezintă contribuția substituenților la valoarea absorbției în UV a stilbenului ($\lambda = 3240$ Å).

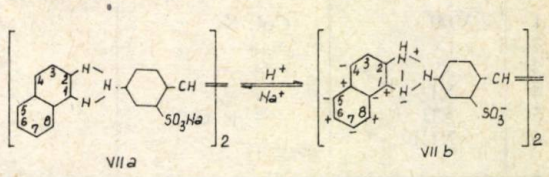
Se observă imediat că influența celui de-al doilea atom de azot legat de nucleul naftalinic, aflat în poziția orto față de cel existent în cazul structurilor cuplantelor (V) de bază prezentate în tabelul 1, inversează efectul de complementaritate al grupelor sulfonice de pe nucleu. Astfel dacă în cazul acidului Brönner, grupa SO_3H aflată în poziție mezomeră opusă cu grupa NH_2 provoacă o deplasare batocromă de $\Delta\lambda = 174$ Å, față de beta-naftilamina nesubstituită, în cazul structurii IX, derivată de la acidul Brönner, se constată dimpotrivă un efect hipsocrom cu valoarea $\Delta\lambda = 67$ Å. Această inversare a efectului complementarității substituenților față de structura cuplantei (V) de la care provin, se observă în toată seria studiată. Structura X derivată de la acidul gama, datorită prezenței auxocromului OH prezintă o deplasare batocromă $\Delta\lambda = 31$ Å.

Structura XI, derivată de la acidul I, prezintă o deplasare batocromă față de structura VIII de referință, $\Delta\lambda = 43$ Å, dar o puternică deplasare batocromă față de structura X, derivată de la acidul gama, $\Delta\lambda = 79$ Å, (față de situația cuplantelor simple unde în cazul acidului I se constată o deplasare hipsocromă, $\Delta\lambda = 175$ Å, față de acidul gama).

Dacă acidul H prezintă față de acidul naftionic o deplasare batocromă $\Delta\lambda = 38$ Å, în cazul structurilor derivate XII—XIII, se constată același efect de inversare, respectiv o deplasare hipsocromă $\Delta\lambda = 78$ Å.

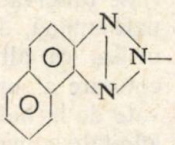
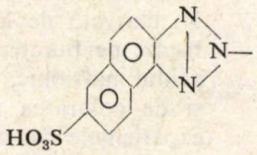
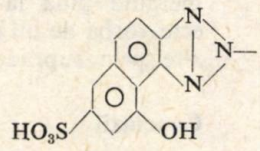
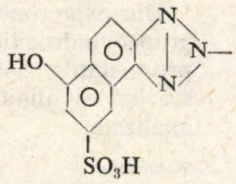
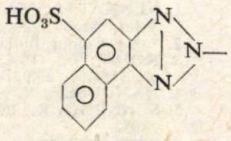
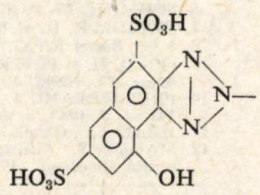
Pentru explicarea acestei reguli empirice, de inversare a efectului complementarității substituenților, s-a făcut apel la reprezentarea triazolilor VII prin structuri mezomere, cunoscîndu-se că în soluție pot exista structuri amfiionice limită de tipul VII_a și VII_b ca și în cazul albitorilor optici de tip bis-triazinil-aminostilbenici, TAS-DS [10]. De asemenea, fiind vorba de cicluri pare condensate, legate de atomul de azot al acidului DAS, purtători de lanțuri nesaturate, deci compuși din clasa hidrocarburilor alternante, se pot marca atomii prin două semne diferite, respectiv + și —, reprezentînd sarcinile relative ale atomilor [11].

Atomul de sulf din cadrul grupei sulfonice fiind încărcat parțial pozitiv, respectiv, $-S^{+6}O_3^{-6}$, în funcție de poziția sa pe nucleul naftalinic, poate accentua delocalizarea (dacă este legat de un atom de carbon cu sarcină relativă negativă), favorizînd structura amfiionică VII_b sau, dimpotrivă, să împiedice formarea acestuia (dacă este legat de un atom de carbon cu sarcină relativă pozitivă). Rezultă că, în cazul în care grupa sulfonică este legată de atomii de carbon C_4, C_5 și C_7, este favorizată structura amfiionică



VII_b, apărînd efecte batocrome în spectrul în UV de $\Delta\lambda = 232$ Å (C_4, structura XII), $\Delta\lambda = 250$ Å (C_5) [3], datorită extinderii sistemului conjugat al moleculei prin intervenția cu o pondere mai mare a structurilor mezomere cu sarcini despărțite în starea excitată față de starea fundamentală [12]. În cazul structurii XI, peste efectul batocrom creat de grupa sulfonică legată de C_7, apare și efectul grupei hidroxilice, $-O^{-\delta}H^{+\delta}$ legat de C_5, cu sarcină relativă negativă. care deranjează formarea structurii amfiionice VII_b apărînd o diminuare a efectului batocrom, $\Delta\lambda = 43$ Å, În cazul structurii X, datorită prezenței grupei hidro-

Tabelul 2

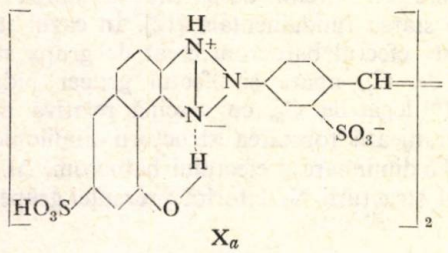
Nr. crt.	Numărul structurii	R	λ_1, Å	λ_2, Å	λ_3, Å	λ_4, Å
1	VIII		—	2248	2836	3500
2	IX		2070	2300	2875	3433
3	X		curbă nespecifică			3464
4	XI		curbă nespecifică			3543
5	XII		—	2247	2632	3732
6	XIII		2083	—	—	3654

Tabelul 3

Nr. crt.	Numărul structurii	Afinitate și comportare pe suport				
		bumbac	triacetat de celuloză	poliamidă	poliacrilonitril	poliester
1	VIII	Col. Nf.	=	Col. Nf.	=	=
2	IX	++	=	+	=	=
3	X	++	=	=	=	=
4	XI	=	=	=	=	=
5	XII	+++ Col.	=	+++ Col.	=	=
6	XIII	=	=	=	=	=

Col. — nuanță colorată; Nf. — nefluorescent; = nu prezintă afinitate pe suportul respectiv; + afinitate mică; ++ afinitate medie; +++ afinitate mare.

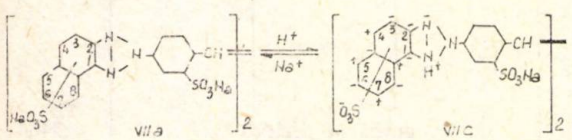
xilice la C_8, se formează o legătură de hidrogen în care este implicat atomul de azot al ciclului triazolic cu sarcină relativă negativă (structura X_a):



X_a

din acest motiv poziția fundamentală fiind mai stabilizată decît cea excitată, corespunzătoare tranziției $n \rightarrow \pi^*$, apărînd un efect hipsocrom compensat parțial, însă, de efectul batocrom datorat prezenței auxocromului —OH, efectul global fiind un slab efect hipsocrom, $\Delta\lambda = -36$ Å.

În cazul în care substituentul, respectiv, grupa sulfonică, nu favorizează formarea structurii amfiionice VII_b, datorită legării de atomii de carbon C_3, C_6 și C_8, cu sarcină relativă pozitivă, se produce delocalizarea, implicînd grupa sulfonică de pe ciclul naftalinic, apărînd structuri amfiionice de tip VII_c.



Datorită restrîngerii sistemului conjugat, prin apariția structurii mezomere doar pe ciclul naftalinic, neimplicînd, deci, și restul moleculei, apare un efect hipsocrom față de structurile de tip VII_b. Deplasarea hipsocromă este, însă, compensată parțial de efectul batocrom creat de grupa sulfonică legată de C_6, cu sarcină relativă negativă în cazul amfiionului VII_c, rezultanta, în cazul structurii IX, fiind un slab efect hipsocrom, $\Delta\lambda = -67$ Å.

În cazul structurii XIII, se formează, de asemenea, structura amfiionică VII_c, existînd două grupe sulfonice în pozițiile C_3 și C_6 cu sarcini relative negative (pozitive, în cazul VII_b). Deși apare, și în acest caz, efectul hipsocrom datorat restrîngerii sistemului conjugat al structurii VII_c, comparativ cu VII_b, efectul batocrom, creat prin favorizarea structurii mezomere de cele două grupe sulfonice, predomină, rezultanta dfiind un efect batocrom, $\Delta\lambda = 154$ Å.

De remarcat este faptul că, în acest caz, al structurii amfiionice VII_c, nu se mai poate forma o legătură de hidrogen între grupa hidroxilică de la C_8 și atomul de azot al ciclului triazolic, ca în cazul structurii X, forma fundamentală nemaifiind, deci, stabilizată și ducînd, astfel, la anularea efectului hipsocrom.

Rezultă prin compararea structurilor X și XIII, influența hotărîtoare a celei de-a doua grupe sulfonice, legate de C_3, care conduce la formarea structurii amfiionice VII_c, grupa sulfonică din poziția C_6 nefiind suficientă pentru a împiedica formarea amfiionului VII_b stabilizat prin legătura de hidrogen (X_a).

3. *Analiza porprietăților tinctoriale*

Structurile bis-triazolice (VIII—XIII) au fost testate și din punctul de vedere al caracteristicilor optice și al afinității pe diverse suporturi de aplicare. Rezultatele acestor determinări sînt prezentate în tabelul 3.

Se observă că structura VIII, derivată de la beta-naftilamină, datorită solubilității reduse, nu se poate utiliza ca albitor optic, provocînd și un efect de colorare a suportului. De asemenea, structurile derivate de la hidroxinaftilamine nu prezintă, în general, afinitate pe nici un tip de suport, cu excepția structurii X, derivată de la acidul gama, care are o afinitate medie pe bumbac. La structura XII, derivată de la acidul naftionic, fluorescența puternică este însoțită și de colorarea nedorită a suportului. Reluîndu-se experiențele la concentrații mai mici de aplicare, mergînd pînă la dispariția efectului, a rezultat că este vorba de un efect real de colorare și nu de înverzire prin supradozarea albitorului optic.

Concluzii

Din exprerimentările efectuate rezultă că prezența grupei hidroxilice pe ciclul naftalinic diminuează proprietățile optice ale bis-triazolilor de tip VII, scăzînd și afinitatea acestora pe suporturile textile analizate.

Bibliografie

1. VENKATARAMAN, K., „The Chemistry of Synthetic Dyes", vol. al V-lea, Acad. Press, N. Y.-London, 1971, p. 557.
2. * * * Colour Index, ed. a III-a, 1971, C. I. 40647.
3. KOIKE, E., OBAYASHI, K. și YAMAKAWA, Y., Brevet Japonia nr. 3164.64, 26.03.1962, Chem. Abstr., 61, 8449, 1964.
4. HANOUSEK, V. și DOBÁS, J., Chem. Listy, 51, 1113, 1957.
5. SCHNEGG, R., ISTEL, E. și GOLD, H., Brevet S.U.A. nr. 3205202. 1965.
6. SCHMIDT, M. P. și HAGENBÖCKER, A., Ber. 54, 1921, p. 2199.
7. ZWEIDLER, R. și KELLER, E., Brevet Elveția nr. 357727, 1961.
8. * * * Brevet R.F.G. nr. 928901, 1952, Chem. Abstr. 51, 4718, 1957.
9. GOLD, H. și PETERSON, S., Brevet R.F.G. nr. 911368, 1954, Chem. Abstr. 52, 10596, 1958.
10. PREJMEREANU, I., CULIC, C. V. și IVAN, F., Rev. Chim. (București), 34, nr. 5, 1983, p. 403.
11. JULG, A., „Chimie cuantică", Ed. Științifică, București, 1971, p. 179
12. MAGER, S., Analiza structurală organică, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1979, p. 258

Intrat în redacție: 19.I.1984

LIANE HENNING-SCHLOSSER
FRANCISC NAN
DELIA TIVADAR

Produsele Medasol—derivați ai acrilamidei.

IV. Utilizarea poliacrilamidei la tratarea apelor impure, suspensiilor și nămolurilor

C.Z.: 678.745.842.06

Produsele pe bază de poliacrilamidă tip Medasol se pot utiliza la ameliorarea proceselor de sedimentare a celor mai diferite suspensii, la limpezirea apelor impure și uzate, la deshidratarea nămolurilor etc. Se prezintă influența principalelor caracteristici a suspensiilor tratate (densitatea, temperatura, pH-ul), a floculanților utilizați, (natura caracterului ionic și masa moleculară), asupra procesului de sedimentare, în general. De asemenea, se descrie un test de laborator destinat evaluării rapide a capacității de floculare, în condițiile practice date.

The products based on Medasol type polyacrylamide can be used to improve the sedimentation process of various slurries, to clearing impure and waste waters, to sludge draining, etc. The influence of the main characteristics of the treated slurries (density, temperature, pH), of the flocculants used (nature of ionic character and molecular mass) on the overall sedimentation is presented. A lab test for the rapid determination of the flocculating capacity under given practical conditions is described, too.

Продукты на основе полиакриламида типа Медасол могут применяться для улучшения процессов седиментации самых различных суспензий, при очистке загрязненных сточных вод, при дегидратации грязей и .т.д. Было изучено влияние главных характеристик обрабатываемых суспензий (плотность, температура. pH), применяемых флокулянтов (природа ионного характера и молекулярная масса) на процесс седиментации вообще. Описывается также лабораторный метод быстрой оценки способности флокуляции в заданных практических условиях.

Într-o lucrare precedentă [I] s-au prezentat principalele proprietăți și domenii de utilizare a produselor MEDASOL care sînt derivați macromoleculari pe bază de poli(acrilamidă) cu masă moleculară ridicată, ușor solubili în apă și care se diferențiază în funcție de sarcina electrică a grupelor laterale în tipuri neionice, anionice sau cationice.

În acest articol autorii și-au propus să scoată în evidență ameliorările care se pot obține prin utilizarea produselor Medasol în procesele de sedimentare (decantare) a celor mai diferite suspensii, de limpezirea apelor uzate, deshidratarea nămolurilor etc.

Importanța și scopul utilizării agenților de floculare pe bază de poliacrilamidă

Apele de suprafață, precum și apele industriale uzate, conțin, în general, o serie de impurități sub formă de solide foarte fin dispersate care, datorită dispersiei fine în care se găsesc și eventual a prezenței unor stabilizatori, alcătuiesc sisteme coloidale foarte stabile care nu pot fi distruse prin metode mecanice (separare gravitațională sau centrifugală). Aceste impurități trebuie îndepărtate înaintea distribuirii apelor de suprafață ca ape industriale sau potabile sau a deversării apelor industriale uzate în rîuri.

În procesul de tratare a apelor, indiferent de proveniența acestora se urmărește destabilizarea acestor suspensii coloidale prin micșorarea gradului de dispersie, respectiv formarea unor particule de dimensiuni mai mari care, ulterior pot fi îndepărtate cu ușurință prin sedimentare, filtrare, centrifugare etc. Concomitent cu destabilizarea suspensiilor are loc și adsorbția (parțială sau totală) a unor substanțe dizolvate în apă, astfel încît se obține și o îmbunătățire a calităților fizice ale apei prin atenuarea culorii, mirosului, gustului etc.

Terminologia adoptată în mecanismul procesului de coagulare—floculare de majoritatea autorilor este aceea introdusă de La Mer [2] după care destabilizarea sistemelor disperse se poate produce pe două căi care în esență au același rezultat dar se desfășoară prin mecanisme diferite:

Dr. chim. LIANE HENNING-SCHLOSSER, ing. FRANCISC NAN și ing. DELIA TIVADAR, Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice — Mediaș.

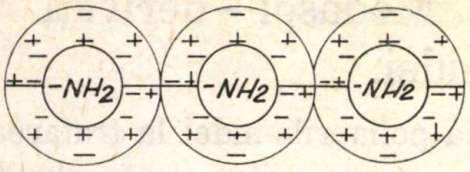


Fig. 1a. Starea de solvatare a poliacrilamidei neionice.

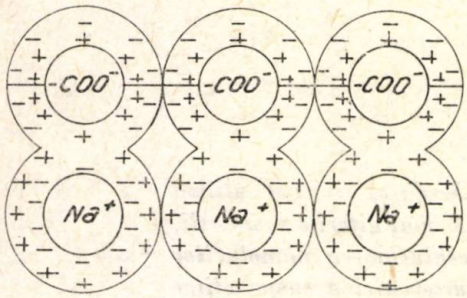


Fig. 1b. Starea de solvatare a poliacrilamidei anion-active.

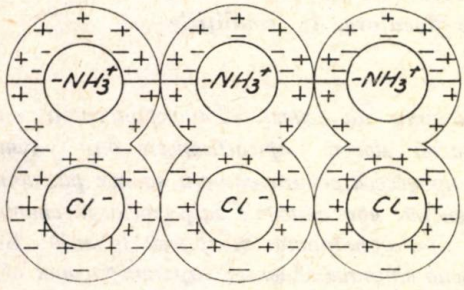


Fig. 1c. Starea de solvatare a poliacrilamidei cation-active.

— coagularea este procesul de unire a particulelor fazei disperse ca urmare a comprimării stratului dublu electric care înconjoară particulele prin adaos de electroliți sau prin modificarea altor factori reducîndu-se astfel potențialul electrocinetic și facilitînd manifestarea forțelor de atracție între particule. Agenții care produc coagularea se numesc coagulanți;

— flocularea constă în unirea particulelor fazei disperse prin formarea de punți de legătură prin intermediul unui compus macromolecular, denumit floculant fără a modifica substanțial elementele de stabilizare proprii sistemului.

În multe cazuri cele două mecanisme acționează simultan pentru a produce distrugerea sistemelor disperse.

Acțiunea floculanților macromoleculari în procesul de tratare a apelor impure se explică astfel [3]:

În soluții apoase foarte diluate macromolecula de poliacrilamidă înconjurată de un strat de hidratare se prezintă sub forma unui ghem afînat, de-a lungul lanțului macromolecular relativ întins fiind distribuite statistic grupările active la floculare. Aceste grupări la rîndul lor și ele hidratate după cum se vede în figurile 1a, 1b și 1c, reacționează prin schimb de sarcină cu impuritățile coloidale suspendate și ca urmare, macromolecula de polimer se adsoarbe într-unul sau mai multe puncte de pe suprafața coloidului, restul moleculei formînd brațe libere în soluție. Aceste segmente libere se pot adsorbi pe locurile libere de pe alte particule coloidale sau eventual de pe aceeași particulă. În felul acesta se disting următoarele două faze ale procesului de floculare:

— Destabilizarea suspensiei în urma schimbului de sarcină care cauzează coagularea particulelor coloidale cu formarea microflocoanelor.

— Reticularea mai multor microflocoane sub acțiunea segmentelor libere ale particulelor, cu formarea macroflocoanelor.

În general se poate spune că produsele Medasol pot fi aplicate în toate domeniile în care se pune problema tratării unor cantități mari de apă în vederea separării fazei solide de cea lichidă.

Caracteristica principală a produselor Medasol constă în capacitatea lor de floculare și deci, se pot folosi cu mult succes în următoarele operații: tratarea apelor de adîncime și de suprafață; concentrarea și deshidratarea nămolurilor industriale și comunale; denocivizarea și limpezirea apelor reziduale comunale și industriale; tratarea suspensiilor din industria metalurgică (atît la extracția minereurilor, cît și prelucrarea metalelor); extracția cărbunelui și a sării; industria hîrtiei, textilă, pielăriei, a zahărului etc.

Partea experimentală

Substanțele utilizate

Probele de poliacrilamidă neionică tip Medasol 7500 cu diferite grade de polimerizare s-au obținut prin polimerizare radicalică în soluții apoase după un program de variere a temperaturii de polimerizare, a concentrației soluției și a inițiatorului.

Probele de poliacrilamidă anionică tip Medasol 7530, cu diferite grade de ionizare s-au obținut prin reacție polimeranaloagă respectiv prin hidroliza alcalină a unui polimer neionic cu masă moleculară dată. În felul acesta se obține o distribuție statistică a grupărilor amidice și acrilat iar gradul de polimerizare nu se schimbă în urma reacției polimeranaloage [4].

Probele de poliacrilamidă cationică tip Medasol C-24 s-au obținut, de asemenea, prin reacție polimeranaloagă de tip Bază Mannich efectuată pe polimerul neionic.

Caolina utilizată pentru determinarea capacității de sedimentare este caolină de tip Harghita NI 0194—67, uscată la 105°C, timp de 6 h, măcinată și trecută prin sita de 0,25.

Aparatura și metodele de analiză și testare folosite

Toate probele de tip Medasol testate din punctul de vedere al capacității lor de floculare s-au caracterizat în prealabil prin măsurători de masă moleculară și grad de ionizare.

Masa moleculară se calculează din măsurătorile de vîscozitate, efectuate conform STAS 7614—66 pe un vîscozimetru Ubellhode cu nivel suspendat la 30°C în soluție 1N de $NaNO_3$ utilizîndu-se formula:

$$[\eta] = 3{,}73 \cdot 10^{-4} \cdot (\bar{M}_\omega)^{0{,}66}$$

Gradul de ionizare se determină prin titrarea conductometrică cu acid clorhidric a ionului de sodiu

legat de grupa carboxil [5] utilizîndu-se un conductometru tip Radelkis OK 102/1 (R.P.U.) cu domeniul de măsurare 0—500 ms şi se calculează aplicînd următoarea formulă:

$$\% \text{ unitate acrilat} = \frac{n \cdot 94}{10 \cdot a}$$

unde:

n = ml HCl 0,1N consumaţi la titrare;
94 = echivalentul unităţii de acrilat de sodiu;
a = cantitatea de probă luată în lucru.

Capacitatea de sedimentare se determină după testul elaborat de Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice—Mediaş care constă în flocularea sub influenţa Medasolului a particulelor de caolină suspendate în apă în concentraţie de 0,4 g/l şi urmărirea sedimentării prin notarea timpului necesar limpezirii unei coloane de lichid de anumite dimensiuni.

Modul de lucru

Într-un cilindru de sticlă se introduce o suspensie de 0,4 g/l caolină în apă, la care se adaugă Medasol sub formă de soluţie apoasă 0,1% în diferite doze stabilite de experiment. Amestecarea se realizează prin răsturnarea cilindrului astupat, de zece ori în timp de circa 15—25 s (printr-o răsturnare înţelegîndu-se întoarcerea cilindrului cu 180° şi readucerea lui în poziţia iniţială). După aceea cilindrul se aşează imediat pe o suprafaţă plană şi se începe cronometrarea timpului necesar depunerii flocoanelor formate. Iniţial suspensia este încă tulbure, dar apoi se formează o linie de separaţie netă între lichidul limpezit şi suspensia în depunere.

Interpretarea rezultatelor

Se citeşte timpul la care linia de separaţie a suspensiei în depunere trece în dreptul semnului care marchează 200 mm coloană de lichid limpezit. Cu ajutorul acestei citiri se calculează viteza de sedimentare conform relaţiei:

$$V_S = \frac{l \times 60}{t}, \text{ mm/min}$$

unde:

l este lungimea coloanei de lichid limpezit, mm;
60 — factor de transformare a secundelor, min;
t — timpul necesar limpezirii coloanei de lichid marcată pe vasul utilizat, s;
V_S — viteza de sedimentare, mm/min;

În figura 2 se prezintă fazele sedimentării flocoanelor de caolină formate sub acţiunea floculantului tip Medasol 7530, conform testului descris.

Metoda descrisă a permis autorilor o apreciere comparativă a capacităţii de floculare pentru diferite probe de floculant sintetizate, constituind totodată o metodă de testare rapidă şi eficientă.

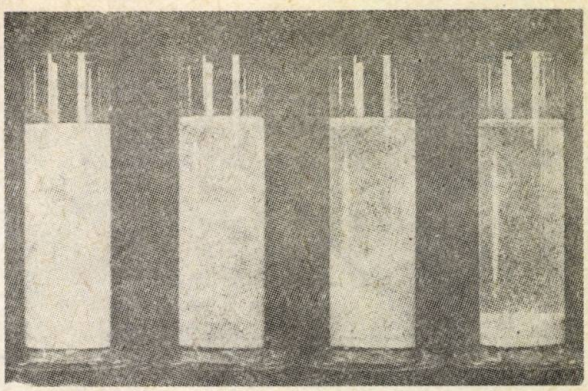


Fig. 2. Sedimentarea unei suspensii de caolină sub acţiunea poliacrilamidei Medasol 7530.

Rezultate şi discuţii

1. *Concentraţia optimă de floculant*

Privit din punctul de vedere al aplicatorilor un rol important revine aspectului economic al procesului, ceea ce a determinat introducerea pe lîngă noţiunea de *„eficienţă maximă"* (EM) aceea de *„raport optim de floculant"* (ROF) definit prin raportul gravimetric între floculant şi particulele solide suspendate la care se mai înregistrează o creştere a vitezei de floculare dar nesemnificativă faţă de consumul de floculant [1].

În urma experimentărilor efectuate pe o suspensie-etalon de caolină s-a constatat că ROF variază atît cu caracteristicile suspensiei (de ex. concentraţia, *p*H-ul, temperatura), cît şi cu ale floculantului polimeric (masă moleculară, caracter ionic) după cum se va prezenta în continuare.

2. *Densitatea sau concentraţia suspensiei*

Densitatea suspensiei, adică concentraţia particulelor solide din suspensie (în cazul de faţă particulele de caolină, suspendate în apă) influenţează ROF, deoarece determină numărul ciocnirilor între particule şi deci implicit favorizează formarea „punţilor de legătură macromoleculară" între particule.

În timpul experimentărilor s-a lucrat cu suspensii de caolină de concentraţie 0,1—2,5 g/l suspensie la *p*H = 6,0 şi floculant neionic tip Medasol 7500 cu masa moleculară de $6{,}4 \cdot 10^6$.

Tabelul 1

RELAŢIA ÎNTRE DENSITATEA SUSPENSIEI DE CAOLINĂ ŞI ROF PENTRU MEDASOL 7500

Densitatea suspensiei de caolină, g/l susp.	Raport optim de floculare mg Medasol/g caolină	Consumul de floculant, mg Medasol 7500/l suspensie
0,1	3,20	0,32
0,2	1,00	0,20
0,4	0,50	0,20
1,0	0,20	0,20
2,0	0,10	0,19
2,5	0,04	0,14

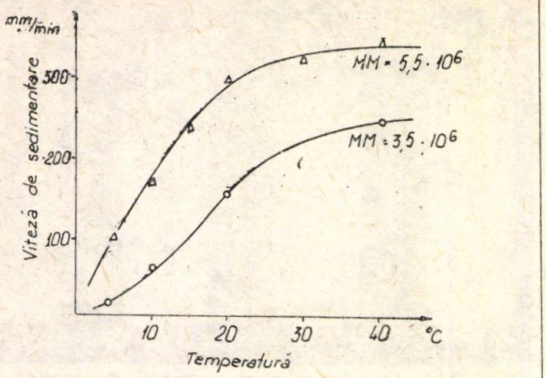


Fig. 3. Variația vitezei de sedimentare a unei suspensii de caolină 0,4 g/l și *p*H = 6,0 sub acțiunea Medasol-ului neionic de diferite mase moleculare, la temperaturi diferite.

Se observă că în cazul analizat ROF înregistrează o descreștere pronunțată pînă la densitatea de 0,2 g caolină / l suspensie după care descreșterea este lentă. Privit din punctul de vedere al consumului de floculant la ROF se observă că pentru concentrația de 0,2—2,0 g caolină la litru de suspensie, consumul se menține la o valoare aproximativ constantă de 0,2 mg Medasol 7500/l suspensie, ceea ce este foarte important, deoarece permite aplicarea rezultatelor de laborator la scară industrială, chiar dacă concentrația suspensiei în cele două cazuri este diferită. În acest sens trebuie doar determinat de către laboratoarele aplicatoare limitele concentrației suspensiei în care se menține observația amintită aici.

3. *Temperatura suspensiei*

Un alt factor important din punct de vedere aplicativ îl constituie temperatura suspensiei tratate.

În cadrul testelor efectuate la laboratorul ICPAO Mediaș cu suspensii etalon de caolină 0,4 g/l la *p*H = 6,0 și temperatură cuprinsă între 5 și 40°C s-au utilizat două probe de Medasol 7500 avînd mase moleculare diferite.

În intervalul de temperatură de la 5 la 25°C capacitatea de floculare a Medasol-ului 7500 înregistrează o creștere pronunțată, iar peste această temperatură creșterea este nesemnificativă (fig. 3).

Capacitatea de floculare a produselor cu masă moleculară mai mare este mai puternic influențată de temperatură decît a produselor cu masă moleculară medie.

Descreșterea vitezei de sedimentare cu temperatura poate fi egalată de un adaos suplimentar de floculant, fapt de care trebuie să se țină cont în cadrul proceselor de limpezire a suspensiilor pe timp de iarnă.

4. *p*H-ul suspensiei

*p*H-ul suspensiei supuse tratării influențează viteza de sedimentare prin natura sarcinii suprafeței particulelor suspendate și valoarea acestei sarcini.

În cadrul testelor efectuate pe suspensii de caolină, corecția de *p*H s-a efectuat cu acid clorhidric, respectiv cu lapte de var.

În figura 4 se prezintă variația vitezei de sedimentare a unei suspensii de caolină în funcție de *p*H-ul acesteia pentru trei tipuri de polimeri pe bază de poliacrilamidă cu caracter neionic, anionic și respectiv cationic.

Se observă că la *p*H ≈ 2,5 viteza de sedimentare, în cazul analizat este aproximativ identică, indiferent de caracterul ionic al polimerului. Odată cu creșterea *p*H-ului viteza de sedimentare înregistrează o descreștere pentru produsul cationic și o creștere pronunțată pentru cel anionic. Produsul neionic nu este influențat de *p*H-ul suspensiei, valoarea vitezei de sedimentare fiind influențată doar de masa moleculară a floculantului.

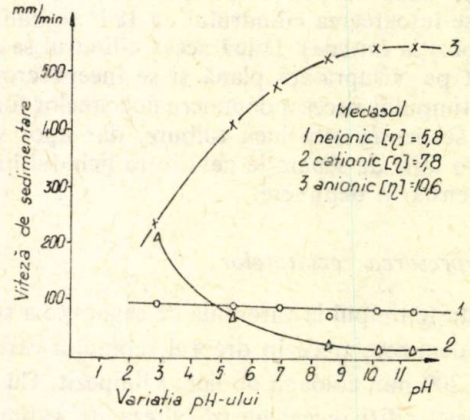


Fig. 4. Influența *p*H-ului asupra capacității de sedimentare pentru cele trei tipuri de Medasol.

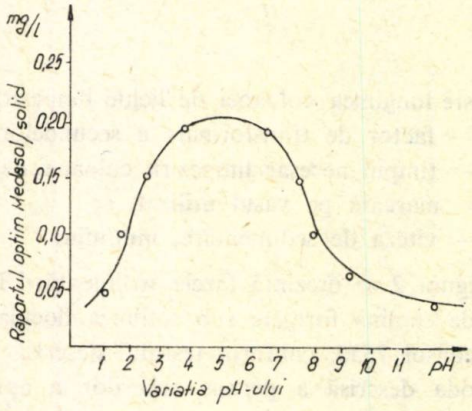


Fig. 5. Variația raportului optim de floculant Medasol cu *p*H-ul suspensiei.

Explicația fenomenului observat trebuie căutată în reacțiile ce se petrec pe suprafața particulelor de caolină odată cu variația *p*H-ului suspensiei.

În domeniu puternic acid, respectiv puternic bazic sarcina de suprafață a particulelor din suspensie este mare.

Între particulele încărcate electric acționează forțe de respingere care le țin la distanță, stabilirea punților de legătură prin lanțuri macromoleculare fiind mai puțin frecventă, un număr mai mare de macromolecule se vor atașa de o singură particulă, imprimîndu-i caracterul ionic propriu urmat deci de schimbarea sarcinii dar cu menținerea forțelor de respingere între particule.

De aici rezultă că în asemenea situații concentrația floculantului trebuie ținută de asemenea la valori reduse, astfel încît „ciocnirile" de formarea flocoanelor să aibă loc înainte ca adsorbția lanțurilor macromoleculare pe particule să ducă la izolarea lor electrică. Deci raportul optim de floculant trebuie variat în funcție de *p*H-ul suspensiei: după cum rezultă din figura 5 pentru cazul Medasolului tip 7530.

5. *Masa moleculară a floculantului*

Dependența capacității de floculare de masa moleculară a floculantului s-a studiat pe patru probe de poliacrilamidă avînd mase moleculare cuprinse între 0,5 și $8{,}5 \cdot 10^6$. Rezultatele sînt prezentate în figura 6. S-a urmărit viteza de sedimentare, conform testului descris, în funcție de cantitatea de floculant adică de doza acestuia, pentru cele patru probe de poliacrilamidă tip Medasol.

Se constată o creștere a vitezei de sedimentare cu creșterea raportului polimer — suspensie pînă la atingerea unui maxim — adică o eficiență maximă (EM) după care viteza de sedimentare descrește datorită inversării efectului. De asemenea, se observă că odată cu creșterea masei moleculare EM se deplasează spre valori mai mari ale dozei de polimer. Aceasta se explică prin faptul că în cazul unor macromolecule cu catenă lungă cantitatea de polimer adsorbit este mai mare deci și masa inclusă în flocoanele formate este corespunzător mai mare în comparație cu macromoleculele avînd catenă mai scurtă. La prima vedere s-ar părea că este mai avantajos să se lucreze cu floculanți avînd masă moleculară medie sau mică.

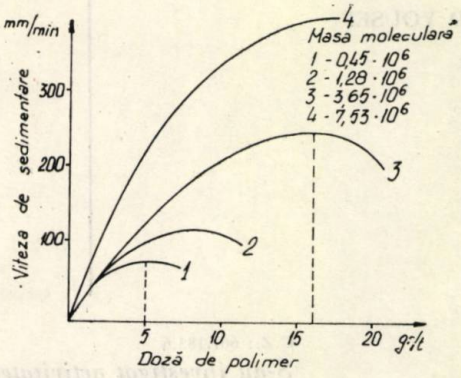


Fig. 6. Variația vitezei de sedimentare a unei suspensii de caolină 0,4 g/l și *p*H = 6,0 cu doza și masa moleculară a poliacrilamidei Medasol neionice.

Analizînd însă curba 2 și 3 din figura 6 se observă că pentru aceeași doză de floculant, de exemplu 8 g/t suspensie, se înregistrează o viteză de sedimentare aproximativ dublă pentru polimerul Medasol cu masa moleculară de $3{,}6 \cdot 10^6$ față de polimerul cu masa moleculară de $1{,}28 \cdot 10^6$, de asemenea, lichidul supernatant este mai limpede în cazul formării flocoanelor mari. Privit din punct de vedere practic se preferă floculanți cu masă moleculară cuprinsă între 3 și $6 \cdot 10^6$, deoarece în aceste limite se asigură o viteză de sedimentare corespunzătoare, supernatant limpede și sediment nu prea voluminos, deci condiți optime de exploatarea stațiilor de epurare.

Concluzii

1. Se prezintă condițiile care influențează procesul de sedimentare a suspensiilor și nămolurilor sub acțiunea floculanților de tip Medasol.

2. Se discută influența caracteristicilor floculanților de tip Medasol — masa moleculară și caracterul ionic — asupra procesului de sedimentare.

3. S-a elaborat o metodă de testare a capacității de sedimentare la nivel de laborator, care permite o evaluare rapidă a condițiilor de utilizare.

Bibliografie

1. NAN, F. LIANE HENNING-SCHLOSSER și ANGELA SZALKAI. Rev. Chim. București **29**, nr. 5, 1978, p. 407—410.
2. CERNAT, M. Studii de sinteză documentară, nr. 7, 1973.
3. REUTER, I., Conferință prezentată la Katowice, R. P. Polonă, 1972.
4. KLEIN, J., HEITZMANN, R., Makromol. Chem. 179, 1978, p. 1895.
5. * * * Encyclopedia of Ind. Chem. Analysis, 4, p. 172.

Intrat în redacție: 18.VII.1983

EMIL DUMITRIU
SPIRIDON OPREA
KAYED YOUSEF

Transformări catalitice ale hidrocarburilor aromatice.

Alchilarea toluenului cu metanol pe zeoliți sintetici

C.Z.: 661.183.6

S-au investigat activitatea și selectivitatea cîtorva zeoliți Y, în reacția de alchilare a toluenului cu metanol. S-a arătat că activitatea și selectivitatea cresc prin schimbul cationic al zeolitului cu La^{3+} și Ce^{3+}. Reacția de alchilare a fost condusă la rapoarte mari de metanol/toluen și s-a studiat influența acestui raport. Utilizarea metanolului în exces poate fi de real interes.

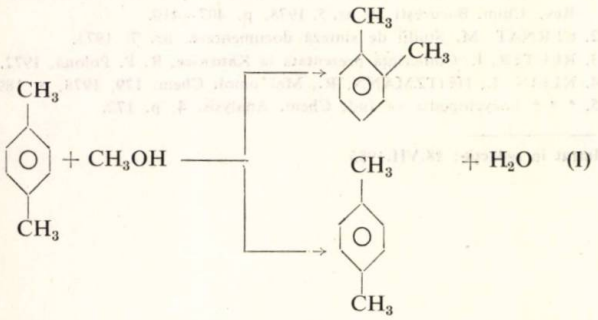
The activity and selectivity of some Y zeolites in the alkylation reaction of toluene with methanol were investigated. It was shown that the activity and selectivity increase by cation exchange of zeolite with La^{3+} and Ce^{+3}. The alkylation reaction was carried out at high molar ratio of methanol : toluene and the influence of this ratio was studied. The use of methanol in excess can be of real interest.

Были изучены активность и селективность некоторых у цеолитов в реакции алкилирования толуола метанолом. Показано, что активность и селективность возрастают при катионном обмене цеолита с La^{3+} и Ce^{3+}. Реакция алкилирования проводилась при больших соотношениях метанол/толуол; изучено влияние этого соотношения. Использование метанола в избытке представляет реальный интерес.

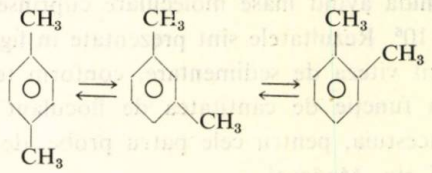
Zeoliții sintetici constituie o categorie de catalizatori cu aplicații în cele mai diverse reacții.

Proprietățile catalitice ale zeoliților X și Y, pentru alchilarea aromatelor, au fost subliniate de V e n u t o [1], pentru o gamă foarte largă de agenți de alchilare. Totuși, datele privind alchilarea toluenului cu metanol în prezența acestor catalizatori, sînt foarte reduse, în ciuda faptului că, în ultimii ani, această direcție de prelucrare a toluenului suscită un real interes.

După cum este cunoscut, în alchilarea toluenului cu metanol substituția grupei metil este orientată în pozițiile para și orto, deci, produșii primei etape de reacție ar fi izomerii orto- și paraxilen. În realitate, analiza produselor de reacție indică formarea *m*-xilenului, într-o proporție foarte apropiată de compoziția de echilibru corespunzătoare izomerizării. Prin urmare, reacțiile de alchilare (I) și izomerizare (II) decurg succesiv, sau aproape simultan:



Dr. ing. EMIL DUMITRIU, dr. ing. SPIRIDON OPREA, KAYED YOUSEF, Institutul Politehnic — Iași, Facultatea de Tehnologie Chimică.



Studii de izomerizare [2, 3] au demonstrat că *p*-xilenul și *o*-xilenul nu pot fi interconvertite direct, fapt care îl sugerează și ecuația (II). Așa cum au arătat unii autori [4—6], în cazul catalizatorilor zeolitici, reacția are loc în supercavitatea cristalului. Prin urmare, este de așteptat ca migrarea grupei metil în jurul nucleului să decurgă în condiții diferite în supercavitatea zeolitului. Acest fapt conferă o selectivitate potențială zeoliților. Dacă activitatea zeoliților poate fi corelată cu aciditatea lor, selectivitatea va fi, în consecință, modificată de natura cationilor introduși prin schimb ionic.

Scopul acestei lucrări este de a studia reacția de alchilare a toluenului cu metanol, în prezența unor zeoliți conținînd cationi de La^{3+} și Ce^{3+}, și de a compara activitățile și selectivitățile catalizatorilor.

Partea experimentală

Catalizatorii au fost preparați pe bază de zeolit NaY (Linde LZ-Y52) cu raport $SiO_2/Al_2O_3 = 4{,}7$ și $Na_2O/Al_2O_3 = 0{,}93$. Formele cationice au fost preparate prin tehnica de schimb ionic obișnuită [7], utilizînd soluții apoase ale azotaților de lantan, respectiv, ceriu. Gradul de schimb cationic a fost deter-

minat flamfotometric, rezultînd pentru NaLaY un grad de schimb de 67,9%, iar pentru NaCeY, de 66,5%. Înainte de activare, catalizatorii au fost aduşi la dimensiuni de 1—2 mm.

Metanolul şi toluenul au fost purificaţi prin metodele obişnuite [8].

Produsele de reacţie au fost analizate prin cromatografie gaz—lichid pe un aparat CHROM-42 echipat cu FID. S-a utilizat o coloană de 4 m lungime şi 4 mm diametru conţinînd Chromosorb W pe care s-a depus 5% Benton şi 5% dinonilftalat.

Experienţele s-au efectuat într-un reactor cu strat fix de catalizator, la presiune atmosferică, pe instalaţia descrisă anterior [9]. Catalizatorul a fost activat, în prealabil, timp de 3 h la 500°C, după care a fost adus la temperatura de reacţie. Amestecul de toluen şi metanol (în raportul molar dorit) a fost alimentat în reactor, cu ajutorul unei pompe dozatoare Unipam 345. Produsele de reacţie au fost colectate într-o trapă răcită cu gheaţă.

Rezultate şi discuţii

Datele de literatură [10] indică următoarea ordine a activităţii catalitice a zeoliţilor schimbaţi cationic în reacţia de alchilare, condusă în domeniul de temperatură 174—300°C:

$$Na < Li \ll Sr < Mg < Ca < Cd \ll Mn < Co < Ni < H < Ce < La$$

Întrucît catalizatorii utilizaţi au fost de tipul NaMeY, s-a încercat o comparare cu zeolitul bază (NaY), însă conversiile realizate pe acesta din urmă au fost foarte mici şi, în consecinţă, pentru obţinerea unor conversii convenabile, s-a ridicat domeniul de temperatură la intervalul 300—480°C.

În mod obişnuit, reacţiile de alchilare sînt conduse la raporturi molare toluen/metanol mai mari decît unitatea, iar activitatea catalizatorului se apreciază prin randamentul în xileni, în raport cu metanolul introdus. O astfel de tehnică, respectiv, exprimare a activităţii, nu este întotdeauna adecvată. Afirmaţia aceasta este motivată de următoarele aspecte: (1) —

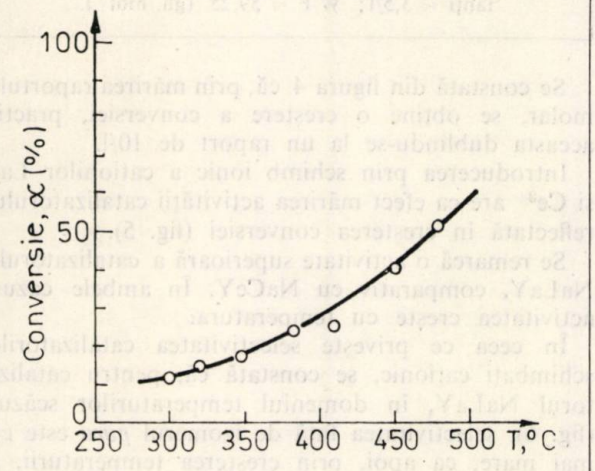


Fig. 1. Variaţia conversiei toluenului în funcţie de temperatură; catalizator NaY; raport CH_3OH/C_7H_8 = = 2/l; raport molar N_2/reactanţi = 3,5/l; W/F = = 59,25 (g.h/mol).

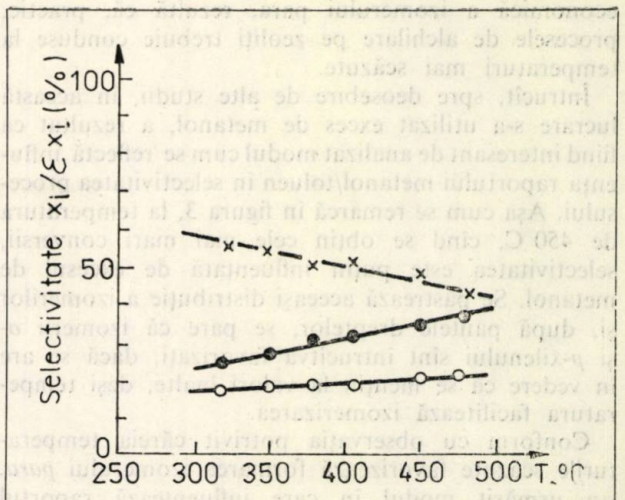


Fig. 2. Variaţia selectivităţii în funcţie de temperatură; catalizator NaY; raport CH_3OH/C_7H_8 = 2/l; raport N_2/reactanţi = 3,5/l; W/F = 59,25 (g.h/mol); (x)—*p*-xilen; (●) — *m*-xilen; (o) — *o*-xilen.

în domeniul de temperatură menţionat, au loc reacţii de disproporţionare a toluenului, fapt confirmat de lucrările anterioare din această serie, cît şi de numeroşi alţi cercetători; şi (2) — metanolul nu se consumă numai în reacţiile de alchilare, ci conduce şi la o serie de alte produse, ca: dimetileter, olefine, parafine [11], fapt pus în evidenţă şi de autorii prezentei lucrări, prin analiza cromatografică a fazei gazoase, necondensabile. Prin urmare, în studiile efectuate s-a lucrat la raporturi metanol/toluen $\geqslant 1$, iar activitatea s-a apreciat prin conversia toluenului (moli toluen transformat/moli toluen introdus), modalitate de exprimare mai apropiată de realitate, reflectînd procesul în ansamblu (deşi, recomandabil este ca activitatea catalizatorilor să se aprecieze pe baza vitezelor de reacţie, deziderat care nu întotdeauna poate fi îndeplinit).

Prima etapă a constat în stabilirea activităţii catalizatorului de tip NaY. În figura 1, se poate remarca faptul că temperatura influenţează favorabil procesul, conversia toluenului crescînd cu ridicarea temperaturii de reacţie. La temperatura de 480°C, se obţine o conversie a toluenului de peste 50%. Este interesant de stabilit modul de participare a catalizatorului. Astfel, pe baza analizei produselor de reacţie s-a urmărit variaţia selectivităţii, în funcţie de temperatură (fig. 2).

Conform cu datele lui T a y l o r [12], în domeniul de temperaturi studiat, compoziţia la echilibru termodinamic a celor trei izomeri ai xilenului prezintă ordinea:

$$m - \geqslant o - > p -$$

După cum se poate constata din figura 2, catalizatorul influenţează procesul de alchilare prezentînd o anumită selectivitate pentru izomerul para, astfel încît izomerii sînt distribuiţi în ordinea $p > m > o$, rezultatele fiind în concordanţă cu datele de literatură [10]. Faptul că, prin creşterea temperaturii, proporţia de izomer para scade nu trebuie pus pe seama diminuării selectivităţii, ci a intensificării reacţiilor de izomerizare. Avînd în vedere valoarea

economică a izomerului para, rezultă că, practic, procesele de alchilare pe zeoliți trebuie conduse la temperaturi mai scăzute.

Întrucît, spre deosebire de alte studii, în această lucrare s-a utilizat exces de metanol, a rezultat ca fiind interesant de analizat modul cum se reflectă influența raportului metanol/toluen în selectivitatea procesului. Așa cum se remarcă în figura 3, la temperatura de 450°C, cînd se obțin cele mai mari conversii, selectivitatea este puțin influențată de excesul de metanol. Se păstrează aceeași distribuție a izomerilor și, după pantele dreptelor, se pare că izomerii *o*- și *p*-xilenului sînt întrucîtva favorizați, dacă se are în vedere că se mențin la valori înalte, deși temperatura facilitează izomerizarea.

Conform cu observația potrivit căreia temperaturile scăzute favorizează formarea izomerului *para*, s-a urmărit modul în care influențează raportul CH_3OH/C_7H_8 conversia toluenului la 300°C.

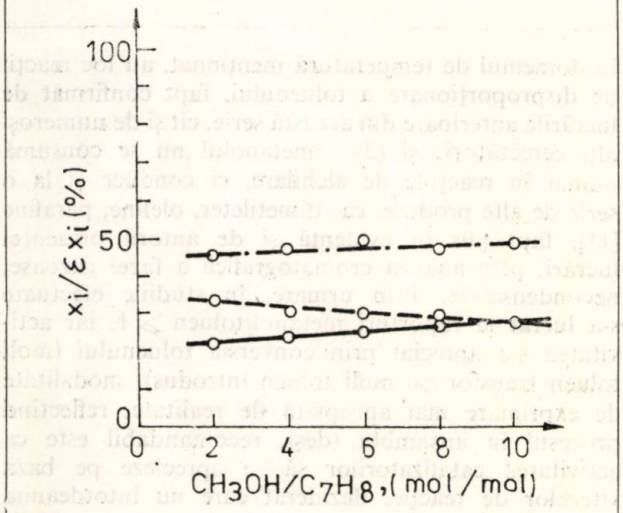


Fig. 3. Influența raportului molar dintre reactanți asupra selectivității; catalizator NaY; N_2/reactanți = = 3,5/l; W/F = 59,25 (g.h/mol); (−.−) *p*-xilen, (−−) *m*-xilen; (−) *o*-xilen.

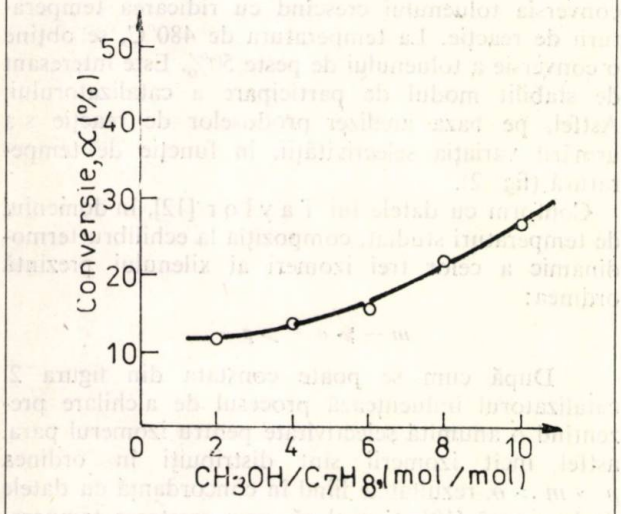


Fig. 4. Influența raportului molar asupra conversiei toluenului la 300°C. Catalizator NaY; raport N_2/ /reactanți = 3,5/l; W/F = 59,25 (g.h/mol).

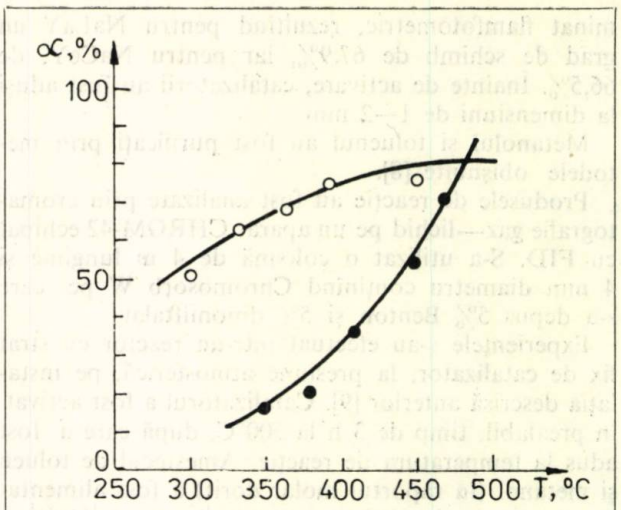


Fig. 5. Variația conversiei toluenului în funcție de temperatură: (o) — NaLaY; (●) — NaCeY. Raport CH_3OH/C_7H_8 = 2/l; raport N_2/reactanți = 3,5/l; W/F = 59,25 (g.h/mol).

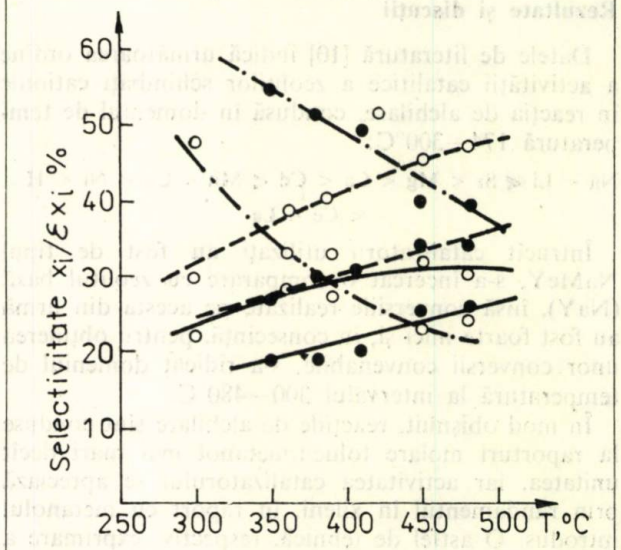


Fig. 6. Variația selectivității în raport cu izomerii xilenului în funcție de temperatură: (o) — NaLaY; (●) — NaCeY; (−) *o*-xilen; (−−) *m*-xilen; (−.−) *p*-xilen. Raport CH_3OH/C_7H_8 = 2/l; raport N_2/ reactanți = 3,5/l; W/F = 59,25 (gh./mol).

Se constată din figura 4 că, prin mărirea raportului molar, se obține o creștere a conversiei, practic, aceasta dublîndu-se la un raport de 10/l.

Introducerea prin schimb ionic a cationilor La^{3+} și Ce^{3+} are ca efect mărirea activității catalizatorului, reflectată în creșterea conversiei (fig. 5).

Se remarcă o activitate superioară a catalizatorului NaLaY, comparativ cu NaCeY. În ambele cazuri, activitatea crește cu temperatura.

În ceea ce privește selectivitatea catalizatorilor schimbați cationic, se constată că, pentru catalizatorul NaLaY, în domeniul temperaturilor scăzute (fig. 6), selectivitatea față de izomerul *para* este cea mai mare, ca apoi, prin creșterea temperaturii, să se constate o diminuare însemnată, pentru ca, la temperaturi peste 390°C, să rămînă aproape constantă, probabil tot ca rezultat al reacțiilor de izomerizare și poate chiar al reacțiilor de transalchilare

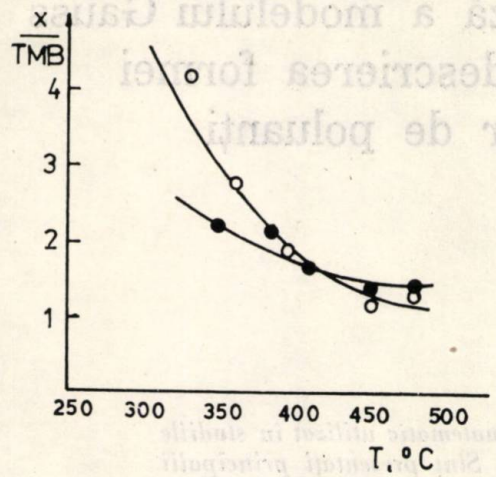


Fig. 7. Variația raportului X/TMB cu temperatura; (o)—NaLaY; (●) — NaCeY. Raport CH_3OH/C_7H_8 = = 2/1; raport N_2/reactanți = 3,5/l; W/F = 59,25 (g.h/mol).

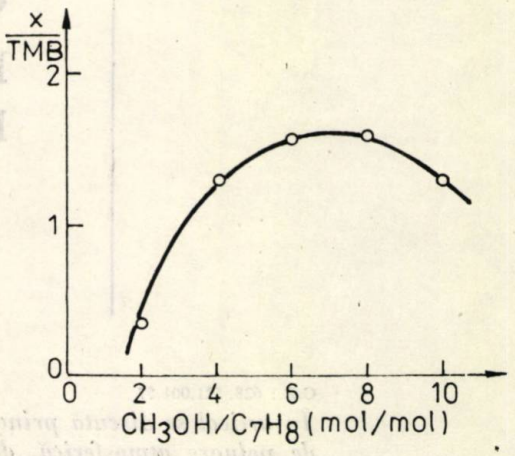


Fig. 9. Influența raportului molar dintre reactanț asupra distribuției produselor de alchilare. Catalizator NaCeY; raport N_2/reactanți = 3,5/l; W/F = = 59,25 (g.h/mol).

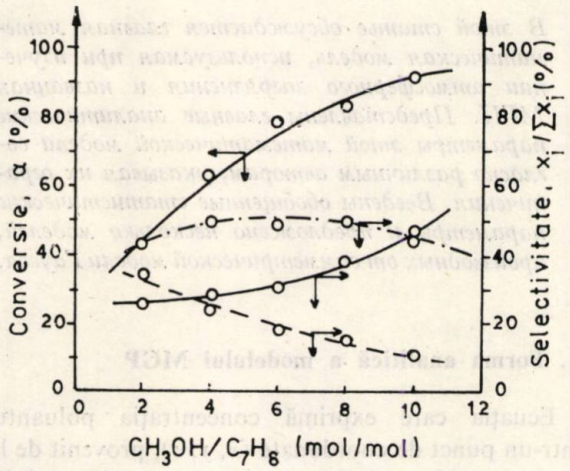


Fig. 8. Influența raportului molar dintre reactanți asupra conversiei și selectivității. Catalizator NaCeY; raport N_2/reactanți = 3,5/l; W/F = 59,25 (g.h/mol),

între toluen și trimetilbenzen. Din aceeași figură, se mai poate observa că NaCeY prezintă o selectivitate și mai mare pentru izomerul *p*-xilen, comparativ cu NaLaY.

În cazul zeoliților schimbați cationic, s-a constatat formarea, în proporție însemnată, a trimetilbenzenilor, ca rezultat al reacțiilor de alchilare superioară dar, destul de probabil, și datorită reacțiilor de disproporționare a xilenilor. Întrucît, în procesul de alchilare, izomerii xilenului prezintă importanță deosebită s-a urmărit variația raportului X/TMB (xilen/trimetilbenzen) pe intervalul de temperatură studiat (fig. 7).

Se remarcă faptul că reacțiile de alchilare superioară și/sau disproporționare a xilenilor sînt favorizate de creștereat emperaturii, pînă la circa 450°C (pentru S NaLaY), după care se stabilește un echilibru între reacțiile care concură la formarea, respectiv, consumul hidrocarburilor aromatice menționate.

Deoarece zeolitul NaLaY prezintă o selectivitate mai mare pentru *p*-xilen, s-a studiat influența raportului molar asupra procesului, în cazul acestui catalizator. Creșterea raportului metanol/toluen conduce la conversii înalte, de peste 90%, în schimb, selectivitatea față de izomerul para scade în favoarea *o*-xilenului.

Evident, mărirea excesului de metanol are ca efect creșterea proporției de trimetilbenzen, însă, din reprezentarea grafică a variației raportului X/TMB, în funcție de raportul molar metanol/toluen, rezultă că raportul molar optim, în condițiile studiate, este de circa 6:1.

Din studiul efectuat, rezultă că introducerea prin schimb ionic a cationilor La^{3+} și Ce^{3+} are ca efect mărirea considerabilă a activității catalitice a zeoliților și, de asemenea, s-a constatat o selectivitate apreciabilă față de *p*-xilen. Utilizarea metanolului în exces face să crească, considerabil, conversia toluenului la xileni și trimetilbenzeni. Deși, în practica industrială, se lucrează, cu exces de hidrocarbură aromatică, în cazul particular al alchilării toluenului cu metanol, utilizarea metanolului în exces poate prezenta interes. După cum este cunoscut, în prezent se întreprind studii pentru obținerea de benzine sintetice din metanol, ori alchilarea toluenului cu metanol în exces poate conduce la benzine cu cifre octanice superioare, fără a omite posibilitatea extracției unei fracțiuni bogate în xileni. De altfel, și trimetilbenzenii prezintă interes, deoarece există instalații care prelucrează aceste aromate la xileni, prin transalchilare.

Bibliografie

1. VENUTO, P. B., HAMILTON, L. A., LANDIS, P. S., și WISE, J. J., J. Catalysis, 5, 1966, p. 81, p. 484.
2. HANSON, K. L. și ENGEL, A. J., A. I. Ch. E. J., 13, 1967, p. 260.
3. CORNEA, A. și CORTES, A., J. Catalysis, 57, 1979, p. 444.
4. WEISZ, P. B., FRILETTE, V. J., MAATMAN, R. W. și MOWER, E. B., J. Catalysis, 1, 1962, p. 307.
5. MARTA, F. și KALLO, D., „Mecanisms of Hydrocarbon Reactions", Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.
6. VENUTO, P. B. și LANDIS, P. S., „Advances in Catalysis", Academic Press, New York, , 1968, p. 259.
7. SHERRY, H. S., J. Colloid Interface Sci., 28, 1968, p. 288.
8. VOGEL, A. L., „Practical Organic Chemistry", Longmans Green & Co., London, 1951.
9. OPREA, S., DUMITRIU, E., STRUGARIU, M. și AZZOUZ, A., Bul. Inst. Polit. Iași XXX(XXIV), fasc. 1—4, 1984, p. 83.
10. YASHIMA, T., AHMAD, H., YAMAZAKI, K., KATSUTA, M. și HARA, N., J. Catalysis, 16, 1970, p. 273.
11. IVĂNUS, G. și POP, G., Rev. Chim. (București), 31, nr. 9, 1980, p. 849.
12. TAYLOR, J. W., ș.a., J. Res. Natl. Bur. Std., 37, 1946, p. 95.

Intrat în redacție: 29.VI.1983

VICTOR DAVID

O analiză a modelului Gauss pentru descrierea formei penajelor de poluanți

C.Z.: 628. 521.001.57

În articol se discută principalul model matematic utilizat în studiile de poluare atmosferică, denumit MGP. Sînt prezentați principalii parametri analitici ai acestui model matematic, după diferiți autori, și sînt redate limitele lor. S-au introdus parametrii statistici generalizați și s-au propus cîteva modele derivate din modelul gaussian simetric.

The paper discusses the main mathematical model, named MGP, used in the studies of the atmospheric pollution. The principal analytical parameters of this mathematical model by some authors are presented, and their limits are reproduced. The generalized statistical parameters are also introduced and some models are proposed by changing the Gaussian symmetrical model.

В этой статье обсуждается главная математическая модель, используемая при изучении атмосферного загрязнения и названная МГП. Представлены главные аналитические параметры этой математической модели согласно различным авторам, указывая их ограничения. Введены обобщенные статистические параметры и предложено несколько моделей, производных от симметрической модели Гаусса.

Poluarea atmosferică este dată de procesele de transport și de difuziune a substanțelor în atmosferă. Posibilitatea estimării gradului de poluare se poate face experimental, cu ajutorul metodelor fizico-chimice, și, mai puțin laborios, cu ajutorul unor modele matematice. Modelele matematice presupun stabilirea unor funcții analitice care să redea variația concentrațiilor de poluanți în spațiul în care se află sursa de emisie, în funcție de parametrii meteorologici și de particularitățile spațiului în care au loc aceste procese.

Primul și cel mai important model matematic a avut la bază legea de distribuție gaussiană, propus de Sutton [1], aplicată penajelor de poluanți, acest model se va numi modelul gaussian de penaj (MGP). Turner, Pasquill, Meade și Seinfeld au dezvoltat modelul MGP și au arătat limitele sale [2—5]. Acest model este larg folosit în calculele de dispersie curente [6—8] atunci cînd se preferă o soluție analitică simplă a ecuațiilor care descriu mișcarea turbulentă de transport a poluanților.

Această lucrare are pe de o parte scopul de a prezenta și analiza modelul MGP pe baza unui formalism matematic, iar pe de altă parte acela de a-l extinde la cazuri particulare noi.

Chim. VICTOR DAVID, Centrul de Protecție și Igiena Muncii — București.

1. Forma analitică a modelului MGP

Ecuația care exprimă concentrația poluantului într-un punct de coordonate (x, y, z), provenit de la o sursă punctiformă situată în originea sistemului de axe, este:

$$c(x, y, z) = \frac{Q}{\pi \sigma_y \sigma_z u} \exp\left\{-\left(\frac{y^2}{2\sigma_y^2} + \frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right)\right\} \quad (1)$$

unde: Q este viteza de emisie a poluantului la sursă (unități/s), σ_y, σ_z sînt deviațiile standard pe direcțiile respective, iar u este viteza vîntului.

Pentru trecerea în coordonate polare se folosește transformările (2) (fig. 1):

$$\begin{aligned} x &= r \cos\theta \cos\varphi \\ y &= r \sin\theta \cos\varphi \\ z &= r \sin\varphi \end{aligned} \quad (2)$$

Ecuația (1) devine:

$$c(x, y, z) = \frac{Q}{\pi u \sigma_y(r, \theta, \varphi)\, \sigma_z(r, \theta, \varphi)} \times$$

$$\times \exp\left\{-\frac{r^2}{2}\left(\frac{\sin^2\theta \cos^2\varphi}{\sigma_y^2} + \frac{\sin^2\varphi}{\sigma_z^2}\right)\right\} \quad (3)$$

Tabelul 1

VALORILE UNOR PARAMETRI DE DISPERSIE PENTRU 6 TIPURI DE STABILITATE ATMOSFERICĂ

Stabilitate atmosferică	Sutton	Green — Singhal — Venkatesvar					Smith		
	m*	A_y	A_z	a*	p_y	p_z	b_y	b_z	e*
A	0	250	102	0,927	0,189	−1,918	—	—	—
B	0,2	202	96,2	0,370	0,162	−0,101	0,40	0,40	0,91
C	0,25−0,30	134	72,2	0,283	0,134	0,102	0,36	0,33	0,86
D	0,33	78,7	47,5	0,707	0,135	0,465	0,32	0,22	0,78
E	0,40	56,6	33,5	1,07	0,137	0,624	—	—	—
F	0,50	37	22	1,71	0,134	0,7	0,31	0,06	0,71

* a, c, m — aceeaşi pentru σ_x şi σ_y.

Tabelul 2

VALORILE LUI σ DUPĂ DIFERITE FORMULE PROPUSE

Stabilitate atmosferică	Sutton			Green — Singhal — Venkatesvar			Smith		
x, m	1000	2000	3000	1000	2000	3000	1000	2000	3000
A	59,83	119,7	179,5	217,7	402,3	570,9	—	—	—
B	29,98	55,9	80,6	163,4	299,0	423,7	214,8	403,6	583,7
C	21,23	38,3	54,0	109,4	202,6	289,5	163,9	246,4	352,1
D	19,14	34,14	47,9	69,9	131,3	295,3	70,0	120,2	164,9
E	15,03	26,2	36,2	51,7	98,0	141,2	—	—	—
F	10,64	17,9	24,3	34,1	64,7	93,6	41,8	68,4	91,2

Deviaţiile standard depind de distanţa x de la sursă, iar pentru acestea s-au propus mai multe expresii analitice:

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} K x^{\frac{2-m}{2}} \qquad \text{(Sutton)} \qquad (4)$$

$$\sigma = Ax\left(1 + \frac{x}{a}\right)^{-p} \qquad \text{(Green-Singhall-Venkateswar [9])} \qquad (5)$$

$$\sigma = bx^e \qquad \text{(Smith [7])} \qquad (6)$$

$$\sigma = \exp[B + D \ln x + E(\ln x)^2] \qquad \text{(McMullen [10])} \qquad (7)$$

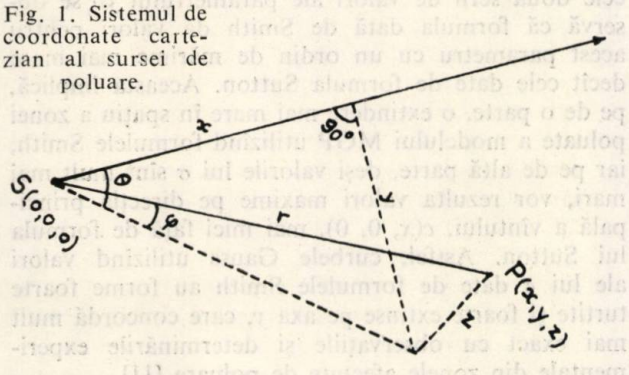


Fig. 1. Sistemul de coordonate cartezian al sursei de poluare.

A, B, D, E, K, a, b, e, m şi p sînt constante care depind de condiţiile meteorologice şi de rugozitatea solului şi au valori determinate pentru cele 6 clase de stabilitate atmosferică. În tabelul 1 se redau valorile acestor parametri folosiţi în literatura de specialitate, iar în tabelul 2 sînt date valorile parametrului σ în funcţie de distanţa x pentru diferite clase de stabilitate atmosferică.

Pentru aplicaţii practice ale formulei (1) în calcule de dispersie a poluanţilor valorile lui σ trebuie să fie suficient de mari pentru a permite ecuaţiei (1) să redea concentraţia de poluanţi pe un domeniu cît mai larg de spaţiu cuprins între θ şi $-\theta$. Din tabelul 2 se observă că valori ridicate ale lui σ pentru cîteva distanţe sînt date de formulele (5) şi (6) (aplicaţiile formulei (6) fiind limitate doar la 4 clase de stabilitate atmosferică). În figura 2 se prezintă curbe de profil pentru distanţa x(10 000 m) pentru σ date de formulele (4), (5) şi (6) (atmosferă de tip *B*).

Ecuaţia care exprimă concentraţia pe direcţia principală a vîntului ($y = 0$) şi la nivelul solului ($z = 0$) se obţine din ecuaţia 1:

$$c(x, 0, 0) = Q\,(\pi u \sigma_y \sigma_z)^{-1} \qquad (8)$$

Atunci ecuaţia (1) se poate scrie în forma:

$$c(x, y, z) = c(x, 0, 0) \exp\left\{-\left(\frac{z^2}{2\sigma_z^2} + \frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)\right\} \quad (9)$$

Cu ajutorul formulei (9) se poate calcula cantitatea totală de poluant într-un strat de grosime $|u|$ situat la distanţa x de sursă:

$$Q(x) = \int_{x-\frac{|u|}{2}}^{x+\frac{|u|}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{0}^{+\infty} c(x, y, z)\, dx\, dy\, dz \quad (10)$$

În cazurile cele mai frecvente sursa de poluare se află la înălţimea h de la sol, iar formula (9) se modifică astfel:

$$c(x, y, z) = c(x, 0, 0) \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)\left\{\exp\left[-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right]\right\} \quad (11)$$

în care:

$$H = h + \Delta h \quad (12)$$

Δh este supraînălţimea penajului care se calculează în funcţie de condiţiile meteorologice şi de particularităţile poluantului la ieşirea din coş (temperatură, debit, viteză). În aceste condiţii formula (8) trebuie multiplicată cu $2\exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right)$. Şi pentru Δh s-a propus un mare număr de formule de calcul [6].

2. Parametrii statistici ai modelului MGP

Un parametru important al modelului MGP îl reprezintă coordonatele din planul (x, y, z) în care concentraţia poluantului se reduce la jumătate faţă de concentraţia din punctul $(x, 0, 0)$, notate cu $y_{1/2}$ şi $z_{1/2}$, adică:

$$1/2\ c(x, 0, 0) = c(x, y, z) \quad (13)$$

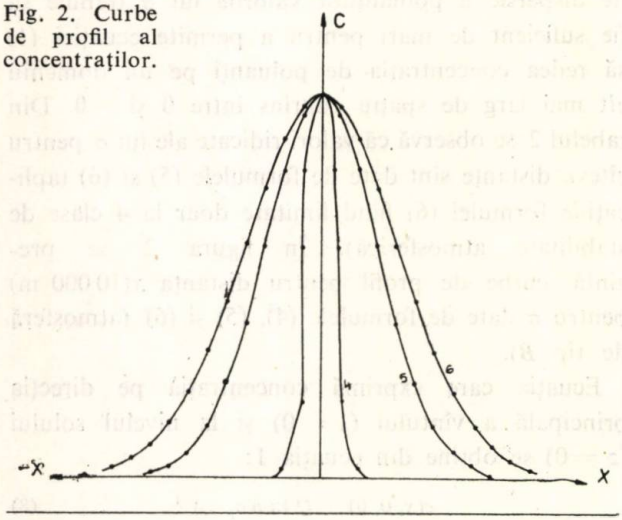


Fig. 2. Curbe de profil al concentraţilor.

Tabelul 3

VALORILE PARAMETRULUI $y_{1/2}$ CALCULATE PENTRU DIFERITE DISTANŢE DUPĂ SMITH şI SUTTON (STABILITATE ATMOSFERICĂ DE TIP B)

x, m	Smtih $y_{1/2}$, m ($z = 0$)	Sutton $y_{1/2}$, m ($z = 0$)	x, m	Smith $y_{1/2}$, m ($z = 0$)	Sutton $y_{1/2}$, m ($z = 0$)
500	112	16	4 500	827	109
1000	210	29	5 000	910	120
1250	258	36	5 500	993	130
1500	304	42	6 000	1075	140
1750	350	48	6 500	1156	150
2000	395	54	7 000	1237	160
2250	440	60	7 500	1317	170
2500	485	65	8 000	1397	180
2750	528	71	8 500	1476	190
3000	572	77	9 000	1555	200
3500	658	87	9 500	1633	210
4000	743	98	10 000	1711	219

Din această relaţie şi formula (1) se va obţine:

$$y_{1/2} = \pm \frac{\sigma_y}{\sigma_z}\left(2\sigma_z^2 \ln 2 - z^2\right)^{1/2} \quad (14)$$

$$z_{1/2} = \pm \frac{\sigma_z}{\sigma_y}\left(2\sigma_y^2 \ln 2 - y^2\right)^{1/2} \quad (15)$$

Dacă se utilizează pentru σ_y şi σ_z o relaţie de forma (4), se va obţine $y_{1/2}$ pentru o înălţime oarecare z şi la o distanţă x, precum şi $z_{1/2}$:

$$y_{1/2} = \pm \left(K_z^2 x^{2-m} \ln 2 - z^2\right)^{1/2} \frac{K_y}{K_z} \quad (16)$$

$$z_{1/2} = \pm \left(K_y^2 x^{2-m} \ln 2 - y^2\right)^{1/2} \frac{K_z}{K_y} \quad (17)$$

Semilăţimea dispersiei este definită prin relaţia:

$$\Delta y_{1/2} = 2\, y_{1/2}$$

În tabelul 3 se dau valorile lui $y_{1/2}$ pentru cîteva distanţe x utilizînd formulele propuse de Smith şi Sutton, pentru o atmosferă de tip B. Comparînd cele două serii de valori ale parametrului $y_{1/2}$ se observă că formula dată de Smith dă valori pentru acest parametru cu un ordin de mărime mai mare decît cele date de formula Sutton. Aceasta implică, pe de o parte, o extindere mai mare în spaţiu a zonei poluate a modelului MGP utilizînd formulele Smith, iar pe de altă parte, deşi valorile lui σ sînt mult mai mari, vor rezulta valori maxime pe direcţia principală a vîntului, $c(x, 0, 0)$, mai mici faţă de formula lui Sutton. Astfel, curbele Gauss utilizînd valori ale lui σ date de formulele Smith au forme foarte turtite şi foarte extinse pe axa y, care concordă mult mai exact cu observaţiile şi determinările experimentale din zonele afectate de poluare [11].

Orice distribuție statistică este caracterizată de momentele sale statistice. În continuare se vor defini momentele statistice de ordinul (k, j) ale distribuției MGP:

$$M_{k,j}(x) = \frac{1}{c(x, 0, 0)} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{0}^{+\infty} c(x, y, z)\, y^k z^j \, dy \, dz \quad (19)$$

Pentru o secțiune orizontală momentele statistice au expresiile obținute din (19) date de relațiile:

$$M_k = 0, \quad k = 2n - 1, \quad n \in N \quad (20)$$

$$M_k = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} \sigma_y^{2n+1} (2n - 1)!!, \; k = 2n, \; n \in N \quad (21)$$

3. Posibilități de modificare a modelului MGP

În funcție de particularitățile spațiului în care se desfășoară procesele de transport al poluanților, precum și ale condițiilor de climă, modelul MGP poate fi modificat astfel încît să redea cît mai exact concentrațiile de poluanți în diferite puncte. În termeni de optimizare aceasta înseamnă că diferența dintre valoarea concentrației experimentale q_i dintr-un punct (x_i, y_i, z_i) și valoarea c_i calculată printr-un model matematic pentru același punct să fie minimă:

$$\sum_i (q_i - c_i)^2 = \min \quad (22)$$

Cum concentrațiile c_i obținute din expresiile analitice depind de diferiți parametri $p_1, p_2, \ldots$, condiția de minim menționată poate fi derivată în raport cu parametrul p_k, obținîndu-se:

$$\sum_i \frac{\partial c_i}{\partial p_k} (q_i - c_i) = 0 \quad (23)$$

Pentru obținerea unei bune concordanțe între valorile experimentale și cele calculate dintr-un model matematic, se poate fie optimiza parametrii modelului care este aplicat, fie schimba forma analitică a aceluiași model. Astfel Csanady și colaboratorii [12] ținînd cont de procesele de difuziune turbulentă din atmosferă au propus un model mai complicat și mai laborios avînd la bază teoria lui Smith cu privire la distribuția vitezelor vîntului în diferite secțiuni ale spațiului.

În continuare se vor analiza posibilitățile de modificare a modelului gaussian de bază în calculele de previziune a concentrațiilor de poluanți în spațiu. Astfel pentru o suprafață neomogenă, adică σ_y putînd varia pe axa y, se poate împărți axa y într-un număr de intervale astfel încît σ_y să fie constantă pe un interval oarecare. Pentru un punct y situat în intervalul (y_i, y_{i+1}) se poate scrie același model MGP sub forma:

$$c(x, y, z) =$$

$$= c(x, 0, 0) \exp\left(\frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right) \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} \delta(y_i - y_{i+1})\right] \quad (24)$$

unde simbolul δ reprezintă simbolul lui Heviside și este 0 pentru $y < y_i$ și 1 pentru $y_i \leqslant y \leqslant y_{i+1}$.

Cantitatea totală de poluant într-un strat de grosime $|u|$ devine:

$$Q(x) = \int_{x-\frac{|u|}{2}}^{x+\frac{|u|}{2}} c(x, 0, 0) \left\{ \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right) \cdot \right.$$

$$\left. \cdot dz \sum_i \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_{y,i}^2} \delta(y_i - y_{i+1})\right] dy \right\} dx \quad (25)$$

Notînd cu $v = z/\sigma z \sqrt{2}$, se obține:

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right) dz = \sigma_z(x) \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (26)$$

Integrala în y se rezolvă în modul următor: se alege ca limite de integrare după variabila y domeniul (a, b) în afara căruia $\exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \to 0$. Intervalul (a, b) a fost împărțit în n intervale, pentru fiecare interval avînd un $\sigma_{y,i}(x)$. În acest caz integrala poate fi scrisă:

$$I = \sum_{i=1}^{n} \int_{y_i}^{y_{i+1}} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_{y,i}^2}\right) dy =$$

$$= \sum_i^n \left[\int_0^{y_{i+1}} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_{y,i}^2}\right) dy - \int_0^{y_i} \exp\left(\frac{y^2}{2\sigma_{y,i}^2}\right) dy \right] \quad (27)$$

Făcînd schimbarea de variabilă $w = y/\sigma_z$, se va obține pentru I următoarea expresie:

$$I = \sqrt{2\pi} \sum_{i=1}^{n} \sigma_{y,i} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[\int_0^A \exp\left(-\frac{w^2}{2}\right) dw - \right.$$

$$\left. - \int_0^B \exp\left(-\frac{w^2}{2}\right) dw \right]$$

unde: $A = y_{i+1}/\sigma_{y,i}$ și $B = y_i/\sigma_{y,i}$.

Cele două integrale sînt chiar funcțiile lui Laplace și sînt tabelate. Prima integrală este notată cu $\Phi_i(y_{i+1})$, iar cea de-a doua cu $\Phi_i(y_i)$. Se obține:

$$I = \sqrt{2\pi} \sum_{i=1}^{n} \sigma_{y,i} [\Phi_i(y_{i+1}) - \Phi_i(y_i)] \quad (28)$$

În final se obține pentru Φ următoarea expresie:

$$Q(x) = \pi \sum_{i=1}^{n} \int_{x-\frac{|u|}{2}}^{x+\frac{|u|}{2}} c(x, 0, 0)\, \sigma_z(x)\, \sigma_{y,i}(x) [\Phi_i(y_{i+1}) - \Phi_i(y_i)\, dx] \quad (29)$$

Cu ajutorul cantității $Q(x)$ se poate calcula concentrația c într-un punct $(x+\gamma, y, z)$ considerînd punctul (x, y, z) ca sursă de poluare cu intensitatea $\Phi(x)$.

Din modelul MGP se poate deriva un model de penaj gaussian asimetric (MGPA) care are următoarea formă:

$$c(x, y, z) =$$

$$= c(x, 0, 0) \exp\left\{-\frac{\ln 2}{\alpha^2} \left[\ln\left(1 + 2\alpha \frac{y}{\Delta y}\right)\right]^2 \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right)\right\} \quad (30)$$

După cum se observă pentru distribuția pe verticală s-a păstrat legea de tip gaussian simetric modificîndu-se numai legea de distribuție pe orizontală. Această modificare s-a bazat pe analogia cu alte fenomene de distribuție în care a fost necesară o lege de distribuție asimetrică [13]. În figura 3 se redă forma acestei curbe cu parametrii respectivi. Parametrii α și Δy sînt legați de semilățimea distribuției după expresiile:

$$\alpha = \ln \frac{y_1}{y_2} \tag{31}$$

$$\Delta y = \frac{\alpha}{\sinh \alpha} (y_2 - y_1) \tag{32}$$

În funcție de particularitățile legate de teren și atmosferă, penajul poate fi asimetric pe dreapta cînd $c = 0$ pentru $y = \frac{y_1 y_2}{y_1 + y_2}$ sau poate fi asimetric pe stînga cînd $c = 0$ pentru $y = -\frac{y_1 y_2}{y_1 + y_2}$.

În cazul existenței a n surse de poluare concentrația într-un punct (x, y, z) se scrie ca o sumă a contribuțiilor tuturor surselor:

$$c(x, y, z) = \sum_{i=1}^{n} c_i(x, y, z)$$

În figura 4 s-au simulat trei surse liniare, echidistante. S-au calculat curbele convolute de poluare într-un plan perpendicular pe direcția vîntului la nivelul solului, pentru diferite distanțe față de sursă și un unghi $\theta = 45°$ între direcția principală a vîntului și axa pe care sînt situate sursele. După cum se observă forma curbei convolute evoluează cu distanța astfel încît să elimine formele contribuțiilor individuale ale celor 3 surse.

Concluzii

Modelele matematice de calcul al dispersiei poluanților au o importanță practică numai în măsura în care acestea sînt completate de studii experimentale. Aplicarea acestor modele implică două posibilități, fie determinarea debitului sursei de poluare, fie determinarea concentrațiilor de poluanți în cîteva puncte situate pe direcția principală a vîntului. Aceste modele prezintă o serie de simplificări dintre care pot fi enumerate: sursa este considerată punctiformă, iar aerul se mișcă după o direcție principală, considerată a fi coordonata principală a sistemului, și nu se iau în considerare curenții locali ai aerului. De asemenea, indiferent de natura chimică a poluantului, modelul este același iar transformările chimice care pot avea loc în aer nu se iau în considerație.

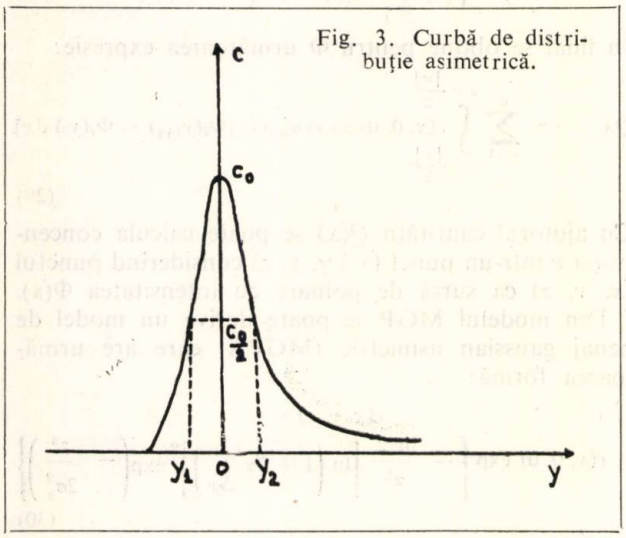


Fig. 3. Curbă de distribuție asimetrică.

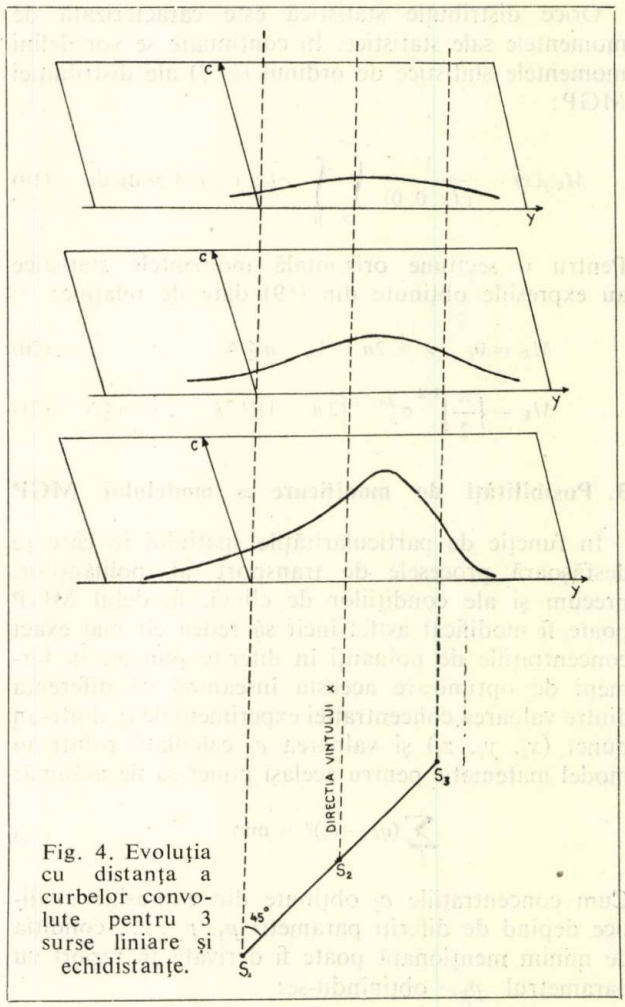


Fig. 4. Evoluția cu distanța a curbelor convolute pentru 3 surse liniare și echidistante.

Bibliografie

1. SUTTON, O. G., J. R. Met. Soc., 73, 1947, p. 257, 426.
2. TURNER, D. B., J. Air Pollution C. A., 29, 1979, p. 501.
3. PASQUILL, F., MEADE P. J., Int. J. Air Poll., 1, 1958, p. 60.
4. PASQUILL, F., Meteorol. Mag., 90, 1961, p. 1063.
5. SEINFELD, J. N., Air Pollution. Physical and Chemical Fundamentals, McGraw-Hill, New-York, 1975.
6. BRUMMAGE, K. G., Atmosferic Environment, Pergamon Press, II, 1968, p. 197.
7. SMITH, M., Recomended Guide for the Prediction of the Dispersion of Airborne Effluents, The American Society of Mechanical Engineers, New-York, 1970.
8. URSU, P. D., FROSIN, D. P., BERGEA-TATU, I., POPA, D. R., FROSIN-RADA D., Protejarea Aerului Atmosferic, Ed. Tehnică, București, 1978.
9. GREEN, A. E. S., SINGHAL, R. P., VENKATESWAR R., J. Air Poll. Control Association, 30, 1980, p. 773.
10. McMULLEN, R. W., J. Air Poll. Control Association, 25, 1975, p. 1057.
11. DAVID, V., rezultate nepublicate
12. CSANADY, C. T., HILST, G. R., BOWNE, N. E., Atmospheric Environment, Pergamon Press, II, 273, 1968.
13. DAVID, V., MOLDOVEANU, S., Bul. Inst. Polit. Buc., Seria Chimie-Metalurgie, XLI, 1979, p. 23.

Intrat în redacție: 21.X.1983

DAN GEANĂ

Stoichiometria chimică în formalismul operatorului de proiecție

C.Z.: 541.124

Se prezintă o tratare axiomatică a stoichiometriei chimice, în termenii algebrei operatorilor liniari. Unui sistem chimic, i se asociază un spațiu vectorial, denumit spațiul componenților. Pe baza postulatelor referitoare la bilanțul local de masă, conservarea masei totale și indestructibilitatea elementelor chimice, se introduce operatorul de proiecție, pe subspațiul de reacție. Acest operator și reprezentarea sa prin matricea de proiecție se află în legătură directă cu coeficienții stoichiometrici ai reacțiilor independente din sistem. În acest cadru, este posibilă clarificarea unor concepte și ecuații utilizate în teoria echilibrului chimic și cinetica chimică formală.

An axiomatic approach of chemical stoichiometry in terms of linear operator algebra is presented. To a chemical system a vector space is associated called the space of components. Based on the postulates of the local mass balance, conservation of total mass and indestructibility of chemical elements, the paper introduces the projection operator on the reaction subspace. The projection operator and its representative matrix is directly related to the stoichiometric coefficients of independent reactions in the system. Within this framework, the rigorous description of some concepts and equations used in the theory of chemical equilibrium and chemical kinetics is possible.

Излагается аксиоматическая обработка химической стехиометрии с помощью альгебры линейных операторов. Химической системе ассоциируют векторное пространство, названное пространство компонентов. На основе постулатов о локальных материальных балансов, сохранении общей массы и нерушимости химических элементов введется оператор проекции на пространство реакции. Этот оператор и выражение его через матрицу проекции находятся в прямой связи с стоехиометрическими коэффициентами независимых реакций из системы. При этом можно выяснить некоторые понятия и уравнения, применяемые в теории химического равновесия и формальной химической кинетики.

În ultimele două decenii au fost publicate numeroase lucrări consacrate tratării stoichiometriei chimice în termenii algebrei liniare [1, 2 și literatura citată]. Cele mai importante contribuții se datoresc lui A r i s [3] și B o w e n [4], ele fiind incluse și în monografii [1, 5].

Aplicații importante ale stoichiometriei chimice apar în calculul echilibrelor chimice în sisteme complexe [6—8] și în cinetica chimică [1, 9].

Deși tratarea lui A r i s [3] pare să aibă o arie de răspîndire mai largă, descrierea matematică propusă de B o w e n [4] are avantajul obținerii rezultatelor direct din postulate generale de conservare, al definirii clare a conceptelor (reacție chimică, reacție chimică independentă, viteză de reacție etc.) și demonstrării unor relații importante ale stoichiometriei. Matematic, B o w e n [4] utilizează formalismul operatorului de proiecție din analiza liniară pe spații finit dimensionale [10].

Dr. ing. DAN GEANĂ, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

Lucrarea de față avînd la bază ideile lui B o w e n [4], de tratare a stoichiometriei chimice introduce descompunerea operatorului de proiecție într-o familie ortogonală de proiectori (descompunerea unității [10]). În acest mod, operatorul de proiecție pe subspațiul de reacție (denumit proiectorul de reacție) și reprezentarea sa prin matricea de proiecție capătă un sens fizic clar prin legătura directă ce se stabilește cu matricea stoichiometrică (coeficienții stoichiometrici ai reacțiilor independente din sistem). De asemenea s-a încercat clarificarea unor concepte și ecuații utilizate frecvent în teoria echilibrului chimic și a cineticii chimice formale.

În sfîrșit s-a adoptat, spre deosebire de B o w e n [4], simbolismul bra-ket al lui Dirac.

1. Ecuații de conservare

Începem prin a defini trei concepte de bază:

Specie chimică — o entitate chimică care se deosebește de altele prin (*a*) formula sa moleculară, sau (*b*)

prin structura sa moleculară. Condiția (*b*) se referă la izomeri.

Component — o specie chimică aflată într-o anumită fază. De exemplu $H_2O(v)$, în fază vapori, este un component distinct de $H_2O(l)$, în fază lichidă.

Sistem chimic — o mulțime de componenți formați din elemente chimice, în care se introduce o relație de ordine pentru componenți (A_1, $A_2 \ldots A_{\mathfrak{N}}$) și o relație de ordine pentru elementele chimice (E_1, $E_2 \ldots E_{\mathfrak{E}}$). Cele două relații de ordine sînt arbitrare.

Pentru un sistem chimic, axioma bilanțului de masă în forma locală, pentru un component α este [4, 5]:

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho_\alpha\, v_i^\alpha\right) = \hat{\rho}_\alpha \tag{1}$$

unde:

ρ_α este densitatea (concentrația masică) a componentului α, prin definiție $\rho_\alpha = m_\alpha/V$ unde m_α este masa, iar V volumul sistemului;

v_i^α — componenta pe direcția i a vitezei componentului α;

x_i — coordonata pe direcția i a spațiului fizic tridimensional, $i = 1, 2, 3$;

t — timpul;

$\hat{\rho}_\alpha$ — producția de masă de component α în unitate de timp și de volum.

Se vor defini *reacțiile chimice* ca un set de procese prin care se realizează producția de masă $\hat{\rho}_\alpha$, a unui component într-un sistem chimic.

Prin stoichiometrie chimică se va înțelege un set de restricții impuse producției de masă $\hat{\rho}_\alpha$ și deci compoziției (maselor din fiecare component) unui sistem chimic de legile de conservare a masei și a elementelor chimice. Acest set de restricții conduce la reprezentarea reacțiilor chimice prin ceea ce tradițional se denumește stoichiometria* acestora (sau coeficienții stoichiometrici).

Problema stoichiometriei chimice este de a stabili pentru un sistem chimic dat, în care apare producție de masă, un set de reacții chimice (o stoichiometrie de reacție) compatibil cu legile de conservare menționate. Este posibil să se introducă astfel producția de masă a reacției (viteza de reacție generalizată) și să se exprime producțiile de masă ale componenților prin vitezele reacțiilor.

Se poate introduce *viteza de difuziune* prin definiția:

$$\omega_i^\alpha = v_i^\alpha - v_i, \quad \sum_\alpha \rho_\alpha\, \omega_i^\alpha = 0 \tag{2 a}$$

unde v_i este viteza baricentrică definită

$$v_i = \sum_\alpha \rho_\alpha\, v_i^\alpha/\rho \tag{2 b}$$

cu

$$\rho = \sum_\alpha \rho_\alpha \tag{2 c}$$

* În limbajul curent nu se face deosebirea între reacțiile chimice ca procese și stoichiometria acestora.

Pentru sistemul chimic considerat axioma bilanțului total de masă în forma locală este [5]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho\, v_i\right) = 0 \tag{3}$$

Aceasta la rîndul său este o consecință a legii conservării masei în forma:

$$\sum_\alpha \hat{\rho}_\alpha = 0 \tag{4}$$

Considerînd ecuația (2 a) expresia (1) devine:

$$\dot{\rho}_\alpha + \rho_\alpha \sum_i \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho_\alpha\, \omega_i^\alpha\right) = \hat{\rho}_\alpha \tag{5}$$

unde

$$\dot{\rho}_\alpha = \frac{\mathrm{d}\rho_\alpha}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \sum_i v_i \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial x_i} \tag{6}$$

Aceasta poate fi modificată prin introducerea fracției masice:

$$y_\alpha = \rho_\alpha/\rho, \quad \sum_\alpha y_\alpha = 1 \tag{7}$$

și a producției de masă,

$$\hat{y}_\alpha = \hat{\rho}_\alpha/\rho \tag{8}$$

în forma:

$$\dot{y}_\alpha + \frac{1}{\rho} \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho_\alpha\, \omega_i^\alpha\right) = \hat{y}_\alpha \tag{9}$$

Pentru tratarea care urmează este convenabil să se introducă cantitățile de substanță (n_α) și concentrația molară pe unitate de masă, definită:

$$w_\alpha = y_\alpha/M_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{M_\alpha \rho} = c_\alpha/\rho = \frac{n_\alpha}{V\rho} = \frac{n_\alpha}{\sum_\alpha m_\alpha} \tag{10}$$

(implicînd $\dot{w}_\alpha = \dot{y}_\alpha/M_\alpha$) și producția molară pe unitate de masă (și timp), definită:

$$\hat{w}_\alpha = \hat{y}_\alpha/M_\alpha = \frac{\hat{\rho}_\alpha}{M_\alpha \rho} = \hat{c}_\alpha/\rho \tag{11}$$

unde M_α este masa molară a componentului α, n_α numărul de moli, c_α este concentrația molară (pe unitate de volum) și $\hat{c}_\alpha$ este producția molară (pe unitate de volum și timp).

Legea conservării masei devine*:

$$\sum_\alpha M_\alpha \hat{w}_\alpha = 0 \tag{12}$$

La aceste axiome se adaugă cea referitoare la indestructibilitatea elementelor chimice din care sînt formate speciile chimice, respectiv componenții.

Această axiomă poate fi scrisă:

$$M_\alpha = \sum_\beta a_{\beta\alpha}\, M_\beta \tag{13}$$

* Desigur rezultă și relația $\sum_\alpha M_\alpha \hat{c}_\alpha = 0$. Utilizarea acesteia aduce însă complicații suplimentare.

unde M_β sînt masele molare (atomice) ale elementelor chimice, $\beta = 1, 2 \ldots \mathcal{S}$.

$a_{\beta\alpha}$ este matricea „atomică" (sau matricea formulelor chimice) fiecare element al acestuia semnificînd numărul de atomi β în componentul α. (Această relație ar corespunde la ceea ce chimiștii numesc legea proporțiilor multiple (Dalton 1804)).

Despre matricea $a_{\beta\alpha}$ se va presupune în continuare că are rangul $\mathcal{S}$. În general însă rang $(a_{\beta\alpha}) \leqslant \min \{\mathcal{S}, \mathcal{R}\}$, liniile sau coloanele dependente putînd fi eliminate [1, 4, 5].

În sumar, s-au introdus axiomele:

– ecuația de bilanț local de masă pe componenți:

$$\dot{w}_\alpha + \frac{1}{\rho M_\alpha} \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho_\alpha \omega_i^\alpha\right) = \hat{w}_\alpha \tag{14}$$

– legea conservării masei totale în sistem:

$$\sum_\alpha M_\alpha \hat{w}_\alpha = 0 \tag{12}$$

– indestructibilitatea elementelor chimice:

$$M_\alpha = \sum_\beta a_{\beta\alpha} M_\beta \tag{13}$$

Ultimile două expresii pot fi combinate, rezultînd ceea ce se poate numi ecuația de conservare (de bilanț) a elementelor chimice:

$$\sum_\alpha a_{\beta\alpha} \hat{w}_\alpha = 0 \tag{15}$$

La acestea se mai adaugă și condiția care rezultă din (7, 11):

$$\sum_\alpha M_\alpha w_\alpha = 1 \tag{16}$$

Trebuie menționat că ecuația (15) este o formulare generală. În absența difuziunii rezultă din (14/):

$$\dot{w}_\alpha = \hat{w}_\alpha \tag{14'}$$

care constituie forma generalizată a definiției producției de masă din cinetica chimică clasică (formală).

În acest caz ecuația (15) se poate scrie:

$$\sum_\alpha a_{\beta\alpha} \dot{w}_\alpha = 0, \quad \beta = 1, 2 \ldots \mathcal{S} \tag{17}$$

care prin integrare față de o stare de referință (inițială) devine:

$$\sum_\alpha a_{\beta\alpha} \left(w_\alpha - w_\alpha^0\right) = 0 \tag{18}$$

Această relație se poate particulariza pentru:

a) sistem închis $\left(\text{în care } \sum_\alpha m_\alpha = \text{constant}\right)$ cînd

$w_\alpha = \text{constantă} \cdot n_\alpha$ (ec. 10) și

$$\sum_\alpha a_{\beta\alpha} \dot{n}_\alpha = 0 \tag{19}$$

$$\sum_\alpha a_{\beta\alpha} \left(n_\alpha - n_\alpha^0\right) = 0 \tag{20}$$

sau introducînd abundența elementului chimic, b_β

$$b_\beta = \sum_\alpha a_{\alpha\beta} n_\alpha^0 \tag{21}$$

rezultă și forma:

$$\sum_\alpha a_{\beta\alpha} n_\alpha = b_\beta \tag{22}$$

general utilizată în calculele de echilibre chimice [6–8]

b) sistem închis la volum constant cînd $w_\alpha = \text{constantă} \cdot c_\alpha$ $\hat{w}_\alpha = \dot{w}_\alpha = \text{constantă} \cdot \dot{c}_\alpha$ și

$$\sum_\alpha a_{\beta\alpha} \dot{c}_\alpha = 0 \tag{23}$$

$$\sum_\alpha a_{\beta\alpha} \left(c_\alpha - c_\alpha^0\right) = 0 \tag{24}$$

Aceste relații sînt general utilizate în cinetica chimică, producția de masă a componentului α fiind exprimată prin $\dot{c}_\alpha = dc_\alpha/dt$.

Abordarea problemelor stoichiometriei chimice se poate face la nivelul de generalitate al ecuațiilor (15–18). În literatură există tratări referitoare la sisteme închise fără difuziune [1, 2, 6, 7], avînd la bază ecuațiile (20–22) și folosind calculul matriceal.

2. Proiectorul de reacție

Urmînd ideile lui Bowen [4], se poate asocia sistemului chimic un spațiu vectorial $\mathcal{U}$, cu produs intern, denumit spațiul componenților, de dimensiune $\mathcal{R}$. Fie o bază, $|e_\alpha\rangle$, $\alpha = 1, 2 \ldots \mathcal{R}$ în acest spațiu, considerată ortonormată:

$$\langle e_\alpha | e_\gamma \rangle = \delta_{\alpha\gamma} \tag{25}$$

cu $\delta_{\alpha\gamma}$ – simbolul Kronecker ($\delta_{\alpha\gamma} = 1$ pentru $\alpha = \gamma$ și $\delta_{\alpha\gamma} = 0$ pentru $\alpha \neq \gamma$). După cum s-a menționat se vor utiliza notațiile bra ($\langle | $) și ket ($| \rangle$) ale lui Dirac [11].

Pentru tratarea pe baza operatorului de proiecție se vor utiliza axiomele (12, 14, 15) care pot fi scrise:

$$|\dot{w}\rangle = |\sigma\rangle + |\hat{w}\rangle \tag{26}$$

$$\langle a_\beta | \hat{w} \rangle = 0, \quad \beta = 1, 2 \ldots \mathcal{S} \tag{27}$$

$$|M\rangle = \sum_\beta M_\beta |a_\beta\rangle \tag{28}$$

Celelalte ecuații introduse (12, 16) devin:

$$\langle M | \hat{w} \rangle = 0 \tag{29}$$

$$\langle M | w \rangle = 1 \tag{30}$$

Vectorii introduși au următoarele reprezentări:

$$|w\rangle = \sum_\alpha w_\alpha |e_\alpha\rangle \text{ sau } w_\alpha = \langle e_\alpha | w \rangle \tag{31}$$

$$|\hat{w}\rangle = \sum_\alpha \hat{w}_\alpha |e_\alpha\rangle \text{ sau } \hat{w}_\alpha = \langle e_\alpha | \hat{w} \rangle \tag{32}$$

$$|\sigma\rangle = \sum_\alpha \left[\left(-\frac{1}{\rho M_\alpha}\right) \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho_\alpha \omega_i^\alpha\right)\right] |e_\alpha\rangle \tag{33}$$

$$|M\rangle = \sum_{\alpha} M_{\alpha} |e_{\alpha}\rangle \text{ sau } M_{\alpha} = \langle e_{\alpha}|M\rangle \quad (34)$$

$$|a_{\beta}\rangle = \sum_{\alpha} a_{\beta\alpha} |e_{\alpha}\rangle \text{ sau } a_{\beta\alpha} = \langle e_{\alpha}|a_{\beta}\rangle \quad (35)$$

cu $\beta = 1, 2 \ldots \mathcal{S}$ și $\alpha = 1, 2 \ldots \mathcal{R}$

Vectorii $|a_{\beta}\rangle$ cu $\beta = 1, 2 \ldots \mathcal{S}$ pot fi denumiți vectori elementari. Acești vectori sînt liniar independenți și generează un subspațiu $\mathcal{P}$ al lui $\mathcal{U}$, de dimensiune $\mathcal{S}$. Este necesar pentru tratarea care urmează ca acești vectori să fie ortonormați. Utilizînd metoda Gram-Schmidt se obține setul ortonormat*:

$$\langle a_{\beta}|a_{\gamma}\rangle = \delta_{\beta\gamma} \quad (36)$$

Se poate defini subspațiul de reacție [4], $\mathcal{P}^{\perp}$, ca fiind mulțimea tuturor vectorilor $|X\rangle$ din $\mathcal{U}$ care sînt ortogonali vectorilor $|a_{\beta}\rangle$:

$$\langle a_{\beta}|X\rangle = 0, \quad \beta = 1, 2 \ldots \mathcal{S} \quad (37)$$

Subspațiul $\mathcal{P}^{\perp}$ este deci complementul ortogonal al lui $\mathcal{P}$ iar $\mathcal{U}$ poate fi descompus [10]:

$$\mathcal{U} = \mathcal{P} \oplus \mathcal{P}^{\perp} \quad (38)$$

Rezultă că dimensiunea lui $\mathcal{P}^{\perp}$ este dim $\mathcal{P}^{\perp} = \mathcal{R} = \mathcal{N} - \mathcal{S}$. Se poate introduce un operator de proiecție (un endomorfism simetric S: $\mathcal{U} \to \mathcal{U}$) definit:

$$S = \sum_{\beta} S_{\beta} = \sum_{\beta} |a_{\beta}\rangle\langle a_{\beta}| \quad (39)$$

Proprietățile sale importante sînt: $S^2 = S$ (idempotența), spectrul valorilor proprii $\{0, 1\}$ și descompunerea unității $\sum_{\beta} S_{\beta} = 1$. Acest operator dă proiecția unui vector $|X\rangle$ din $\mathcal{U}$ pe $\mathcal{P}$:

$$S|X\rangle = \sum_{\beta} |a_{\beta}\rangle\langle a_{\beta}|X\rangle \quad (40)$$

Folosind operatorul unitate I, se poate defini și operatorul (endomorfismul $\mathfrak{L}$: $\mathcal{U} \to \mathcal{U}$) complement ortogonal:

$$\mathfrak{L} = I - S \quad (41)$$

care dă proiecția vectorilor $|X\rangle$ din $\mathcal{U}$ pe $\mathcal{P}^{\perp}$. Deoarece acest operator proiectează pe subspațiul de reacție, va fi denumit proiectorul de reacție.

Folosind axiomele (26—30) se pot obține o serie de rezultate în stoichiometria chimică, similare teoremelor lui B o w e n [4]. Astfel pe baza ecuației (27) se obține că $|\hat{w}\rangle$ este în subspațiul de reacție, $\mathcal{P}^{\perp}$, ceea ce poate fi scris:

$$\mathfrak{L}|\hat{w}\rangle = |\hat{w}\rangle \quad (42)$$

sau echivalent $S|\hat{w}\rangle = 0$.

* Setul ortonormat se notează la fel pentru a nu complica notația.

De asemenea, pe baza axiomelor (27, 28) se obține că $|M\rangle$ este în $\mathcal{P}$:

$$\mathfrak{L}|M\rangle = 0 \quad (43)$$

sau echivalent $S|M\rangle = |M\rangle$.

Ecuația de conservare a masei totale (29) rezultă imediat din faptul că $|\hat{w}\rangle$ este în $\mathcal{P}^{\perp}$, iar $|M\rangle$ este în $\mathcal{P}$. Se definește după B o w e n [4]: coeficienții stoichiometrici ai unei reacții chimice (o reacție chimică) constituie un subspațiu unidimensional al spațiului de reacție $\mathcal{P}^{\perp}$. Deoarece dim $\mathcal{P}^{\perp} = \mathcal{R} = \mathcal{N} - \mathcal{S}$, există o descompunere a spațiului de reacție:

$$\mathcal{P}^{\perp} = \mathcal{P}_1^{\perp} \oplus \mathcal{P}_2^{\perp} \oplus \cdots \oplus \mathcal{P}_{\mathcal{R}}^{\perp} \quad (44)$$

Acestea constituie un set de $\mathcal{R}$ reacții chimice independente. Utilizînd proiectorul de reacție se poate obține un set de $\mathcal{R}$ vectori stoichiometrici (reacții chimice independente), $|r_{\mu}\rangle$:

$$\mathfrak{L}|e_{\mu}\rangle = |r_{\mu}\rangle, \quad \mu = 1, 2 \ldots \mathcal{R} \quad (45)$$

Desigur alegerea vectorilor $|e_{\mu}\rangle$ este cea mai simplă, dar oricare alt set liniar independent $|X_{\mu}\rangle$, $\mu = 1,2 \ldots \mathcal{R}$ poate fi folosit. Fiecare vector $|r_{\mu}\rangle$ aparține unui subspațiu $\mathcal{P}_{\mu}^{\perp}$ și este ortogonal pe $\mathcal{P}$.

Reacțiile chimice independente $|r_{\mu}\rangle$ formează o bază pentru $\mathcal{P}^{\perp}$ (spațiul de reacție) și deci orice vector din acest spațiu poate fi exprimat ca o combinație liniară. Astfel:

$$|\hat{w}\rangle = \sum_{\mu} \hat{\xi}_{\mu}^{w} |r_{\mu}\rangle \quad (46)$$

în care $\hat{\xi}_{\mu}^{w}$ poate fi denumită viteza producției de masă în reacția μ. Ecuația (46) constituie una din teoremele cele mai importante ale stoichiometriei. Denumind pe scurt $\hat{\xi}_{\mu}^{w}$ — viteza reacției μ — ecuația (46) afirmă că producția de masă este dată de suma contribuțiilor fiecărei reacții.

Conform cu T r u e s d e l l [5] se poate spune că difuziunea este autobalansată dacă $|\sigma\rangle$ este în $\mathcal{P}^{\perp}$. O consecință importantă pentru difuziune autobalansată, este că $|\dot{w}\rangle$ se află în $\mathcal{P}^{\perp}$:

$$\mathfrak{L}|\dot{w}\rangle = |\dot{w}\rangle \quad (47)$$

Desigur această consecință apare în particular cînd în sistem nu există difuziune ($|\sigma\rangle = 0$). Prin integrare ecuația (47) conduce la rezultatul:

$$\mathfrak{L}|w - w^0\rangle = |w - w^0\rangle \quad (48)$$

în care este implicată condiția (30): $\langle M|w^0\rangle = 1$.

În cazul sistemului închis, conform ecuației (19) se obțin relațiile:

$$\mathfrak{L}|\dot{n}\rangle = |\dot{n}\rangle \text{ și } \mathfrak{L}|n - n^0\rangle = |n - n^0\rangle \quad (49)$$

introducînd vectorul:

$$|\dot{n}\rangle = \sum_{\alpha} \dot{n}_{\alpha} |e_{\alpha}\rangle \text{ sau } \dot{n}_{\alpha} = \langle e_{\alpha}|\dot{n}\rangle \quad (50)$$

Pentru sistem închis la volum constant rezultă:

$$\mathfrak{L} \mid \dot{c} \rangle = \mid \dot{c} \rangle \quad \text{şi} \quad \mathfrak{L} \mid c - c^0 \rangle = \mid c - c^0 \rangle \tag{51}$$

cu

$$\mid \dot{c} \rangle = \sum_{\alpha} \dot{c}_\alpha \mid e_\alpha \rangle \quad \text{sau} \quad \dot{c}_\alpha = \langle e_\alpha \mid \dot{c} \rangle \tag{52}$$

Rezultatele (49) afirmă că pentru difuziune autobalansată (în particular absenţa difuziunii) în sistem închis, variaţia în timp a numărului de moli rămîne în subspaţiul de reacţie $\mathcal{V}^{\perp}$. Similar, ecuaţia (51) afirmă că în aceleaşi condiţii, în sistem închis la volum constant, variaţia în timp a concentraţiei, molare rămîne în subspaţiul de reacţie $\mathcal{V}^{\perp}$.

Avînd în vedere rezultatele (47, 48) se poate efectua similar teoremei (46) descompunerea în baza $\mid r_\mu \rangle$:

$$\mid w - w^0 \rangle = \sum_{\mu} \xi^w_\mu \mid r_\mu \rangle \tag{53}$$

care introduce avansările generalizate de reacţie ξ^w_μ. Acestea pot fi denumite şi variabilele generalizate De Donder.

Ecuaţia (53) constituie conform cu Truesdell [5] expresia legii proporţiilor definite.

Un corolar important pentru absenţa difuziunii ($\mid \sigma \rangle = 0$) este:

$$\hat{\xi}^w_\mu = \dot{\xi}^w_\mu \tag{54}$$

care se obţine din (46, 53). Acest rezultat constituie o generalizare a expresiei vitezei de reacţie din cinetica chimică $\left(\hat{\xi}^w_\mu = d\xi^w_\mu/\mathrm{d}t = \dot{\xi}^w_\mu\right)$.

Pentru cazurile particulare discutate rezultă:

$$\mid n - n^0 \rangle = \sum_{\mu} \xi^n_\mu \mid r_\mu \rangle \tag{55}$$

în cazul sistemului închis, ξ^n_μ fiind variabila De Donder exprimată în moli, şi

$$\mid c - c^0 \rangle = \sum_{\mu} \xi^n_\mu \mid r_\mu \rangle \tag{56}$$

în cazul sistemului închis la volum constant, ξ^c_μ fiind variabila De Donder molară (exprimată în moli pe unitate de volum, $\xi^c_\mu = \xi^n_\mu / V$). Ecuaţia (56) permite introducerea vitezei de reacţie corespunzător cineticii chimice prin:

$$\dot{\xi}^c_\mu = d\xi^c_\mu / \mathrm{d}t \tag{57}$$

3. Aplicaţii

Desigur relaţiile obţinute în paragraful precedent pot fi aplicate la sisteme concrete introducînd reprezentări matriceale corespunzătoare. Aceste reprezentări nu sînt unice. Astfel pentru ecuaţia (45) se poate obţine o reprezentare matriceală corespunzătoare, multiplicînd la stînga cu $\langle e_\gamma \mid$:

$$\mathfrak{L}_{\gamma\mu} = \langle e_\gamma \mid \mathfrak{L} \mid e_\mu \rangle = \langle e_\gamma \mid r_\mu \rangle \tag{58}$$

Matricea $\mathfrak{L}_{\gamma\mu}$ ($\gamma = 1, 2 \ldots \mathfrak{N}$, $\mu = 1, 2 \ldots \mathfrak{R}$) este matricea stoichiometrică. Deoarece matricea de proiecţie corespunzătoare proiectorului de reacţie este:

$$\mathfrak{L}_{\gamma\alpha} = \langle e_\gamma \mid \mathfrak{L} \mid e_\alpha \rangle, \ \gamma, \alpha = 1, 2 \ldots \mathfrak{N} \tag{59}$$

se obţine rezultatul important că matricea stoichiometrică este o submatrice a matricei de proiecţie ($\mathfrak{R}$ linii sau coloane din matricea de proiecţie).

Corespunzător ecuaţiei (46) se poate introduce o reprezentare

$$\langle e_\gamma \mid \hat{w} \rangle = \sum_{\mu} \hat{\xi}^w_\mu \langle e_\gamma \mid r_\mu \rangle \tag{60}$$

sau

$$\hat{w}_\gamma = \sum_{\mu} \mathfrak{L}_{\gamma\mu} \hat{\xi}^w_\mu, \ \gamma = 1, 2 \ldots \mathfrak{N}; \ \mu = 1, 2 \ldots \mathfrak{R} \tag{61}$$

Definind $\hat{\xi}^c_\mu = \hat{\xi}^w_\mu \cdot \rho$, rezultă considerînd (11) şi forma:

$$\hat{c}_\gamma = \sum_{\mu} \mathfrak{L}_{\gamma\mu} \hat{\xi}^c_\mu \tag{61'}$$

Procedînd similar se obţine legea proporţiilor definite în reprezentare matriceală:

$$\langle e_\gamma \mid w - w^0 \rangle = \sum_{\mu} \xi^w_\mu \langle e_\gamma \mid r_\mu \rangle \tag{62}$$

sau

$$w_\gamma - w^0_\gamma = \sum_{\mu} \mathfrak{L}_{\gamma\mu} \xi^w_\mu, \ \gamma = 1, 2 \ldots \mathfrak{N} \ ; \ \mu = 1, 2 \ldots \mathfrak{R} \tag{63}$$

Cazurilor particulare (55) şi (56) le corespund reprezentările:

$$n_\gamma - n^0_\gamma = \sum_{\mu} \mathfrak{L}_{\gamma\mu} \xi^n_\mu \tag{64}$$

şi respectiv:

$$c_\gamma - c^0_\gamma = \sum_{\mu} \mathfrak{L}_{\gamma\mu} \xi^c_\mu \tag{65}$$

Din faptul că $\mathcal{V}$ şi $\mathcal{V}^{\perp}$ sînt complemente ortogonale rezultă:

$$\langle a_\beta \mid r_\mu \rangle = 0, \ \beta = 1, 2 \ldots \mathfrak{S}; \ \mu = 1, 2 \ldots \mathfrak{R} \tag{66}$$

Utilizînd proiectorul $\sum_{\gamma} \mid e_\gamma \rangle \langle e_\gamma \mid = 1, \gamma = 1, 2 \ldots \mathfrak{N}$, se obţine o reprezentare corespunzătoare:

$$\sum_{\gamma} \langle a_\beta \mid e_\gamma \rangle \langle e_\gamma \mid r_\mu \rangle = 0 \tag{67}$$

sau

$$\sum_{\gamma} a_{\beta\gamma} \mathfrak{L}_{\gamma\mu} = 0, \quad \beta = 1, 2 \ldots \mathfrak{S}; \quad \gamma = 1, 2 \ldots \mathfrak{N}; \quad \mu = 1, 2 \ldots \mathfrak{R} \tag{68}$$

Această teoremă importantă este general utilizată [1—3, 7] pentru obţinerea unei matrici stoichiometrice din matricea atomică. Se consideră că numai în acest

cadru poate fi riguros introdusă această ecuație matriceală.

În final se poate obține un rezultat care constituie baza stoichiometriei chimice, utilizînd ortogonalitatea:

$$\langle r_\mu | M \rangle = 0 \tag{69}$$

Procedînd după cum s-a arătat se obține o reprezentare:

$$\sum_\gamma \langle r_\mu | e_\gamma \rangle \langle e_\gamma | M \rangle = 0 \tag{70}$$

sau

$$\sum_\gamma \mathfrak{L}_{\mu\gamma} M_\gamma = 0, \quad \gamma = 1, 2 \ldots \mathfrak{N}, \quad \mu = 1, 2 \ldots \mathfrak{R} \tag{71}$$

care exprimă faptul clasic că masa se conservă într-o reacție chimică. Dacă A_γ este formula moleculară a componentului γ, atunci ecuația (71) se poate scrie

$$\sum_\gamma \mathfrak{L}_{\mu\gamma} A_\gamma = 0 \tag{72}$$

care constituie ecuațiile stoichiometrice pentru $\mathfrak{R}$ reacții chimice independente din sistem.

Ecuația (61) poate fi utilizată în relația de bilanț de masă local, care devine:

$$\dot{w}_\alpha + \frac{1}{\rho M_\alpha} \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho_\alpha \omega_j^\alpha \right) = \sum_\mu \mathfrak{L}_{\alpha\mu} \hat{\xi}_\mu^w \tag{73}$$

sau

$$\dot{y}_\alpha + \frac{1}{\rho} \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho_\alpha \omega_j^\alpha \right) = \sum_\mu \mathfrak{L}_{\alpha\mu} M_\alpha \hat{\xi}_\mu^w \tag{74}$$

Prin considerarea ecuației (61′) se obține și forma:

$$\rho \dot{y}_\alpha + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho_\alpha \omega_j^\alpha \right) = \sum_\mu \mathfrak{L}_{\alpha\mu} M_\alpha \hat{\xi}_\mu^c \tag{75}$$

4. Exemple

A. Fie sistemul format de componenții H_2, O_2 și H_2O (de exemplu în fază gazoasă) cu $\mathfrak{N} = 3$ și $\mathfrak{S} = 2$. Matricea atomică este:

	H_2	O_2	H_2O
H	2	0	2
O	0	2	1

Cei doi vectori $|a_\beta\rangle$, $\beta = 1, 2$ sînt:

$$|a_1\rangle = |2, 0, 2\rangle \text{ și } |a_2\rangle = |0, 2, 1\rangle$$

Prin aplicarea algoritmului Gram-Schmidt rezultă vectorii ortonormați:

$$|a_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} |2, 0, 2\rangle \text{ și } |a_2\rangle = \frac{\sqrt{2}}{6} |-1,4,1\rangle$$

Operatorul S va fi:

$$S = \sum_{\beta=1}^{2} |a_\beta\rangle\langle a_\beta| = \frac{1}{8} |2, 0, 2\rangle\langle 2, 0, 2| +$$

$$+ \frac{1}{18} |-1, 4, 1\rangle\langle -1, 4, 1|$$

Utilizînd baza convențională cartezianăă:

$|e_1\rangle = |1, 0, 0\rangle$, $|e_2\rangle = |0, 1, 0\rangle$ și $|e_3\rangle = |0, 0, 1\rangle$

matricea de reprezentare a operatorului S este:

$$S_{\gamma\alpha} = \begin{Vmatrix} \frac{5}{9} & -\frac{2}{9} & \frac{4}{9} \\ -\frac{2}{9} & \frac{8}{9} & \frac{2}{9} \\ \frac{4}{9} & \frac{2}{9} & \frac{5}{9} \end{Vmatrix}$$

unde componenta S_{11} a rezultat din:

$$S_{11} = \langle 1, 0, 0 | \left(\frac{1}{8} |2, 0, 2\rangle\langle 2, 0, 2| + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{18} |-1, 4, 1\rangle\langle -1, 4, 1| \right) |1, 0, 0\rangle$$

Atunci matricea de proiecție de reacție este:

$$\mathfrak{L}_{\gamma\alpha} = I - S_{\gamma\alpha} = \begin{Vmatrix} \frac{4}{9} & \frac{2}{9} & -\frac{4}{9} \\ \frac{2}{9} & \frac{1}{9} & -\frac{2}{9} \\ -\frac{4}{9} & -\frac{2}{9} & \frac{4}{9} \end{Vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{9} \begin{Vmatrix} 4 & 2 & -4 \\ 2 & 1 & -2 \\ -4 & -2 & 4 \end{Vmatrix}$$

Dar $\mathfrak{R} = \mathfrak{N} - \mathfrak{S} = 3 - 2 = 1$ și deci o matrice stoichiometrică rezultă simplu

$$\mathfrak{L}_{\gamma\mu} = \frac{1}{9} \begin{Vmatrix} 4 \\ 2 \\ -4 \end{Vmatrix} = \frac{2}{9} \begin{Vmatrix} 2 \\ 2 \\ -2 \end{Vmatrix}$$

și neglijînd coeficientul $\frac{2}{9}$ se obține reacția

$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2$$

B. Se consideră sistemul de reacție al gazului de generator (gazeificarea cărbunelui) discutat într-o altă lucrare [7]. Matricea atomică este

	CO_2	H_2O	CH_4	CO	H_2	C
C	1	0	1	1	0	1
O	2	1	0	1	0	0
H	0	2	4	0	2	0

deci $\mathfrak{N} = 6$ şi $\mathfrak{E} = 3$. Spaţiul de reacţie va avea dimensiunea $\mathfrak{R} = \mathfrak{N} - \mathfrak{E} = 6 - 3 = 3$. Vectorii $|a_\beta\rangle$, $\beta = 1, 2, 3$ sînt:

$$|a_1\rangle = |1, 0, 1, 1, 0, 1\rangle, \quad |a_2\rangle = |2, 1, 0, 1, 0, 0,\rangle$$

$$|a_3\rangle = |0, 2, 4, 0, 2, 0\rangle.$$

Prin ortogonalizare Gram-Schmidt se obţine:

$$|a_1\rangle = \frac{1}{2}|1, 0, 1, 1, 0, 1\rangle, \quad |a_2\rangle = \frac{2}{\sqrt{15}}\left|\frac{5}{4}, 1, -\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0, -\frac{3}{4}\right\rangle$$

$$|a_3 = \sqrt{\frac{15}{296}}\left|-\frac{2}{3}, \frac{34}{15}, \frac{14}{5}, -\frac{14}{15}, 2, -\frac{6}{5}\right\rangle$$

Operatorul S va fi:

$$S = \sum_{\beta=1}^{3} |a_\beta\rangle\langle a_\beta| =$$

$$= \frac{1}{4}|1, 0, 1, 1, 0, 1\rangle\langle 1, 0, 1, 1, 0, 1| +$$

$$+ \frac{4}{15}\left|\frac{5}{4}, 1, -\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0, -\frac{3}{4}\right\rangle\left\langle\frac{5}{4}, 1, -\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0, -\frac{3}{4}\right| + \frac{15}{296}\left|-\frac{2}{3}, \frac{34}{15}, \frac{14}{5}, -\frac{14}{15}, 2, -\frac{6}{5}\right\rangle\left\langle-\frac{2}{3}, \frac{34}{15}, \frac{14}{5}, -\frac{14}{15}, 2, -\frac{6}{5}\right|$$

Matricea de reprezentare corespunzătoare este:

$$S_{\gamma\alpha} = \frac{1}{74}\begin{Vmatrix} 51 & 19 & -7 & 27 & -5 & 3 \\ 19 & 39 & 9 & -3 & 17 & -25 \\ -7 & 9 & 59 & 5 & 21 & 17 \\ 27 & -3 & 5 & 23 & -7 & 19 \\ -5 & 17 & 21 & -7 & 15 & -9 \\ 3 & -25 & 17 & 19 & -9 & 35 \end{Vmatrix}$$

Matricea de proiecţie de reacţie este:

$$\mathfrak{L}_{\gamma\alpha} = \frac{1}{74}\begin{Vmatrix} 23 & -19 & 7 & -27 & 5 & -3 \\ -19 & 35 & -9 & 3 & -17 & 25 \\ 7 & -9 & 15 & -5 & -21 & -17 \\ -27 & 3 & -5 & 51 & 7 & -19 \\ 5 & -17 & -21 & 7 & 59 & 9 \\ -3 & 25 & -17 & -19 & 9 & 39 \end{Vmatrix}$$

Matricea stoichiometrică $\mathfrak{L}_{\gamma\mu}$ de dimensiuni 6×3 este:

$$\mathfrak{L}_{\gamma\mu} = \frac{1}{74}\begin{Vmatrix} 23 & -19 & 7 \\ -19 & 35 & -9 \\ 7 & -9 & 15 \\ -27 & 3 & -5 \\ 5 & -17 & -21 \\ -3 & 25 & -17 \end{Vmatrix}$$

În această formă stoichiometria reacţiilor este mai puţin obişnuită, de exemplu prima reacţie fiind:

$$19\,H_2O + 27\,CO + 3\,C = 23\,CO_2 + 7\,CH_4 + 5\,H_2$$

Se poate aduce însă matricea $\mathfrak{L}_{\gamma\mu}$ într-o formă mai simplă efectuînd o transformare Gauss-Jordan. Neglijînd coeficientul $\frac{1}{74}$ rezultă:

$$\mathfrak{L}_{\mu\gamma} = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -2 & -1 \end{Vmatrix}$$

Ultima formă corespunde reacţiilor:

$$2CO = CO_2 + C$$

$$CO + H_2 = H_2O + C$$

$$2H_2 + C = CH_4$$

O altă cale de obţinere a unei matrice stoichiometrice se bazează pe utilizarea ecuaţiei (68). Această cale necesită inversări de matrice, procedura fiind descrisă în altă lucrare [7].

Bibliografie

1. STEPANOV, N. F. ERLÎKINA, M. E., FILIPPOV, G. G. ,,Metode ale algebrei liniare în chimia fizică'', Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.
2. SMITH, W. R., MISSEN, R. W. Chem. Eng Educ. **13**, 1979, p. 26.
3. ARIS, R. Arch. Rat. Mech. Anal., **19**, 1965, p. 81; **27**, 1968, p. 356.
4. BOWEN, R. M., Arch. Rat. Mech. Anal., **29**, 1968, p. 114.
5. TRUESDELL, C. ,,Rational Thermodynamics'', McGraw Hill, New York, 1969.
6. SMITH, W., R. ,,Computational Aspects of Chemical Equilibrium in Complex Systems'', in Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives, vol. 5, Academic Press, New York, 1980, p. 185.
7. GEANĂ D., Rev. Roumaine Chim., **26**, 43 (1981).
8. BUGAEVSKI, A. A., Fizika Molekul, **10**, 1981, p. 97.
9. ARIS, R. ,,Elementary Chemical Reactor Analysis'', Prentice-Hall, New Jersey, 1969.
10. GLAZMAN, I. M., LIUBICI, Iu. I., ,,Analiza liniară pe spaţii finit dimensionale'', Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.
11. DIRAC, P. A. M., ,,The Principles of Quantum Mechanics'', 4-th Edition, Clarendon Press, Oxford, 1958.

Intrat în redacţie: 18.I.1984

RODICA CĂTUNEANU
CORNELIA BEJAN
LIGIA STOICA
MAGDALENA DINCULESCU
MARIANA BICHER

Pirofosfat acid de sodiu — caracterizare. II

C.Z.: 543.42.062: 661.635

Lucrarea prezintă metoda spectrofotometrică de analiză a conținutului de P_2O_5 din $Na_2H_2P_2O_7$ sintetizat de autori, precum și separarea speciilor de anioni fosfatici condensați prin schimb ionic. În cazul în care sinteza $Na_2H_2P_2O_7$ se efectuează în condiții de lucru riguros controlate, analiza conținutului de P_2O_5 și separarea prin schimb ionic indică o puritate avansată ($> 99\%$) a produsului.

The paper presents the spectrophotometric method of analysis of the P_2O_5 content from $Na_2H_2P_2O_7$ synthesized by the authors, as well as the separation of phosphatic ions species condensed by ionic exchange. When the synthesis of $Na_2H_2P_2O_7$ is performed under severely controlled conditions, the analysis of the P_2O_5 content and its separation by ionic ecxhange indicate a high purity ($> 99\%$) of the product.

Работа представляет спектрофотометрический метод анализа содержания P_2O_5 в $Na_2H_2P_2O_7$, синтезированном авторами, а также разделение фосфатных анионов, конденсированных ионным обменом. В случае когда синтез $Na_2H_2P_2O_7$ проводится в строго контролированных условиях, анализ содержания P_2O_5 и разделение ионным обменом показывают, что продукт очень чистый ($> 99\%$).

Literatura de specialitate [1—3] atestă faptul că la calcinarea ortofosfaților acizi nu se obțin produse unitare, ci amestecuri de componenți cu grade diferite de policondensare, în care predomină, însă, o anumită formă, în funcție de condițiile de lucru. Din aceste considerente, analiza unui produs rezultat la calcinarea unui fosfat acid trebuie să urmărească separarea și dozarea componentelor amestecului, în care pot fi prezenți anionii PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, $P_3O_9^{3-}$, $P_3O_{10}^{5-}$, pînă la $(PO_3^-)_n$.

Analiza chimică a unui amestec de ioni fosfați cu grade diferite de policondensare este complicată, gradul de dificultate fiind determinat, printre altele, și de hidroliza [5, 6], accentuată la temperaturi ridicate și în soluții acide, a speciilor policondensate.

Hidroliza polifosfaților în soluții reci și la un *p*H apropiat de cel neutru este aproape nulă, după 60—70 h [2, 4], de aceea, succesul unei analize este asigurat de determinări rapide, în soluții aproximativ neutre, menținute la temperaturi joase. În general, analiza chimică a amestecurilor de polifosfați se aplică în procedeele industriale la determinarea conținutului de P_2O_5 total. În cercetarea întreprinsă pentru a stabili compoziția chimică a pirofosfatului acid, obținut după tehnologia stabilită în laborator și prezentată în [15] s-a efectuat o analiză chimică a conținutului de P_2O_5 total și una prin schimb ionic, care permite separarea diverselor fracțiuni de fosfați dintr-un amestec.

De asemenea, s-a întreprins și un studiu structural utilizînd spectroscopia în IR, difracția razelor X și analiza derivatografică. Astfel, conținutul total de P_2O_5 a fost determinat spectrofotometric, după metoda Lorentz considerîndu-se ca una din metodele rapide și cu mare precizie [4, 7—14]. Proba de pirofosfat, după hidroliză în mediu acid (H_2SO_4 sau HNO_3), la temperatură în jur de 100°C, a fost transformată în complexul fosfovanadomolibdenic, care a fost ulterior colorimetrat cu probă martor, la $\lambda = 460$ nm, folosind un spectrofotometru tip Spekol Carl Zeiss Jena.

Determinarea diverselor tipuri de fosfați condensați conținuți în proba de pirofosfat a fost efectuată prin schimb ionic. Cu această metodă, se poate determina și conținutul total de P_2O_5, prin însumarea tuturor formelor de polifosfați. În cadrul acestei metode, s-a încercat separarea diverselor forme de fosfați condensați, folosind schimbători de anioni puternic bazici, în formă R—Cl. Determinările s-au făcut în paralel pe rășina Duolit A 101 D și Vionit AT 21, rășini ce au capacitatea totală de schimb apropiată (1,4 mval/mol, respectiv, 1,0—1,4 mval/mol) și grad de reticulare mare.

Metoda schimbului ionic, permițînd determinarea selectivă a ionilor PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, $P_3O_{10}^{5-}$ și $(PO_3)_3^{3-}$, ca și evaluarea conținutului global în fosfați condensați cu grade înalte de condensare ($n > 3$), poate fi aplicată în analiza unui pirofosfat, deoarece acesta nu conține tetra- și pentafosfat.

Determinarea selectivă a diverselor forme de fosfați cuprinde următoarele etape: pregătirea schimbătorului de ioni, determinarea curbei de eluție și analiza propriu-zisă.

Dr. ing. RODICA CĂTUNEANU, dr. ing. CORNELIA BEJAN, dr. ing. LIGIA STOICA, dr. chim. MAGDALENA DINCULESCU și dr. chim. MARIANA BICHER, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Pregătirea schimbătorului de ioni

Se cîntăresc la balanța tehnică circa 20 g schimbător de ioni tip anionit, se usucă în etuvă, la 50°C, pînă la greutate constantă, și, apoi, se introduc în soluție de HCl 2N unde se țin timp de 12 h. După acest timp, se introduce schimbătorul de ioni în coloană (diametrul interior 1,2 cm și lungimea 30 cm) asigurînd o înălțime a stratului de schimbător de circa 20 cm. Se spală schimbătorul de ioni din coloană cu apă distilată pînă ce *p*H-ul efluentului ajunge la 4,5—5, avînd grijă ca, în permanență, schimbătorul de ioni să fie acoperit de lichid.

Determinarea curbei de eluție

La fiecare tip de schimbător de ioni și la fiecare nou schimbător de ioni trebuie să se determine curba de eluție. Aceasta se realizează cu un amestec cunoscut de ioni PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, $P_3O_{10}^{5-}$ și $(PO_3)_3^{3-}$ în soluție, obținut prin dizolvarea a 0,1 g $Na_2H_2P_2O_7$ p.a. impurificat cu ionii menționați în cantități bine determinate. Dizolvarea $Na_2H_2P_2O_7$ are loc într-un balon de 50 ml, la care se adaugă 1 ml soluție tampon (51 g $CH_3COONa.3H_2O$ + 46 ml CH_3COOH glacial aduse la balon cotat de 1000 ml) și, apoi, se aduce la semn cu apă distilată. Din această soluție, se iau 10 ml și se trec prin schimbătorul de ioni din coloniță cu o viteză de 2—3 ml/min. Se spală cu grijă pereții coloniței cu puțină apă distilată, lăsînd să se scurgă lichidul cu aceeași viteză (2—3 ml/min).

Eluarea fracțiunilor de fosfați se face, pe rînd, cu soluții de KCl 0,25 M, pentru separarea orto și pirofosfaților, cu KCl 0,5 M, pentru separarea tripolifosfaților, și cu KCl 0,75 M, pentru separarea trimetafosfaților.

Se colectează probe de 10 ml din eluat și se determină conținutul în P_2O_5 pentru fiecare fracțiune, folosind metoda Lorentz, descrisă anterior, iar, după aceea, se trasează diagrama de eluție, reprezentînd, în abscisă, fracțiunile succesive de cîte 10 ml eluat și, în ordonată, cantitatea corespunzătoare de P_2O_5 (fig. 1).

Din diagramă, se determină volumele de soluție de KCl de diverse concentrații, utilizate la separarea fracțiunilor de fosfați. Pentru schimbătorii de ioni utilizați, s-au determinat următoarele volume de soluții: 70 ml soluție KCl 0,25 m, pentru separarea orto și pirofosfaților, 80 ml soluție 0,5 m, pentru separarea tripolifosfatului și 80 ml soluție KCl 0,75 m, pentru separarea trimetafosfatului.

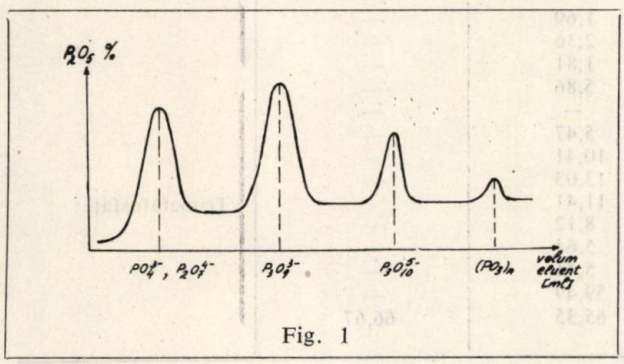


Fig. 1

Regenerarea schimbătorului de ioni se face cu soluție de HCl 2N, în volume de 200 ml și cu aceeași viteză de 2—3 ml/min și, apoi, menținerea acestuia timp de 12 ore, în soluție de HCl 2N, după care, se spală cu apă distilată, pînă ce efluentul are *p*H-ul de 4,5—5.

Determinarea P_2O_5 în eluat

Fracțiunile de 10 ml eluate se tratează cu 5 ml HNO_3 6N, se încălzesc, cu grijă, pe baia de apă, timp de 45—60 min., pentru hidroliza totală la ortofosfați, a tuturor polifosfaților prezenți, după care proba se răcește și se tratează cu 5 ml NH_4VO_3 (2,5 g NH_4VO_3 dizolvate la cald în 500 ml apă, la care se adaugă 20 ml HNO_3 concentrat și, apoi, soluția se aduce la semn la balon cotat de 1000 ml) și 5 ml $(NH_4)_2MoO_4$ 5% (25 g $(NH_4)_2MoO_4$ se dizolvă în 400 ml apă distilată și se adaugă 100 ml HNO_3 concentrat), apoi se aduce la semn într-un balon cotat de 50 ml. Se lasă în repaus 30 min., pentru desăvîrșirea formării complexului fosfovanadomolibdenic, după care se citește extincția la $\lambda = 460$ nm, la un spectrofotometru tip Spekol Carl Zeiss Jena, utilizînd soluție-martor, preparată cu toți reactivii (cu excepția soluției de pirofosfat) în aceleași cantități ca și în cazul probei (la balon cotat de 50 ml). Conținutul de P_2O_5 se citește pe curba etalon, obținută cu ajutorul unei soluții de KH_2PO_4 p.a., cu titrul 0,001 mg/ml.

În tabelul 2, se redau conținuturile de P_2O_5 pentru trei probe de pirofosfat acid de sodiu, preparat după metoda descrisă în [15], în cazul utilizării rășinii Duolit A 101 D, comparativ cu concentrația în P_2O_5 determinată prin metoda chimică. În tabelul 3, se redau conținuturile în P_2O_5 ale acelorași probe de pirofosfat, dar utilizînd rășini Vionit AT-21.

Din compararea rezultatelor obținute în cazul schimbului ionic pe rășina Duolit A 101 D cu cele obținute pe rășina Vionit AT-21 se constată că se obțin valori apropiate, ce se încadrează în limita erorilor metodelor fizico-chimice (± 4%), ceea ce permite recomandarea rășinii românești tip Vionit AT 21 pentru separarea selectivă prin schimb ionic a diverselor fracțiuni de polifosfați conținute în pirofosfat. Din datele prezentate, se constată că probele de pirofosfat acid de sodiu obținute în laborator, în condițiile tehnologice stabilite, au o compoziție uniformă, în privința fracțiunilor de fosfați condensați (96% pirofosfat), deoarece la eluție se obține un singur maxim, și anume, cel corespunzător ionilor PO_4^{3-} + $P_2O_7^{4-}$. Conținutul în P_2O_5 fiind, însă, mult mai aproape de conținutul teoretic din pirofosfat [15], se poate afirma că probele conțin pirofosfat, impurificat cu cantități mici de fosfați.

Tot din datele prezentate se constată o analogie între conținutul în P_2O_5 determinat prin schimb ionic și chimic, diferențele încadrîndu-se, de asemenea, în erorile admisibile pentru aceste metode.

Pentru a verifica metoda și afirmația că probele de pirofosfat acid obținute în condiții tehnologice identice sînt produse unitare, s-a efectuat analiza prin schimb ionic a unei probe obținute prin calci-

Tabelul 1

COMPOZIȚIA A TREI PROBE $Na_2H_2P_2O_7$ DETERMINATĂ CU RĂȘINĂ DUOLIT A 101 D

Fracțiunea colectată	ε la probele			P, %			P_2O_5% si			P_2O_5% ch		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0,00	0,00	0,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,02	0,00	0,00	0,85	—	—	1,94	—	—	—	—	—
3	0,205	0,001	0,075	5,12	—	2,10	11,72	4,55	—	—	—	—
4	0,38	0,025	0,15	9,40	0,85	3,81	2,52	1,94	8,72	—	—	—
5	0,19	0,025	0,22	4,84	0,91	5,47	11,08	2,08	12,52	—	—	—
6	0,10	0,075	0,3	2,67	2,16	7,22	6,11	4,55	15,53	—	—	—
7	0,09	0,11	0,19	2,45	2,90	4,78	5,61	5,64	10,44	—	—	—
8	0,04	0,15	0,075	1,31	3,81	2,10	2,99	8,12	5,61	—	—	—
9	0,025	0,2	0,05	0,91	4,01	1,59	2,08	11,41	3,64	—	—	—
10	0,02	0,21	0,025	0,85	5,20	0,91	1,94	12,30	2,08	—	—	—
11	0,00	0,115	0,00	—	2,41	—	—	4,80	—	—	—	—
12	0,00	0,095	0,00	—	2,56	—	—	5,86	—	—	—	—
13	0,00	0,075	0,00	—	2,10	—	—	4,55	—	—	—	—
14	0,00	0,025	0,00	—	0,91	—	—	2,08	—	—	—	—
15	0,00	0,00	0,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16—28	0,00	0,00	0,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TOTAL	—	—	—	28,40	27,82	27,98	64,99	63,33	63,09	65,6	6,41	64,02

Tabelul 2

COMPOZIȚIA A DOUĂ PROBE $Na_2P_2O_7$ DETERMINATĂ CU RĂȘINĂ VIONIT AT-21

Fracțiunea calculată	ε la probele		P, %		P_2O_5% si		P_2O_5% ch	
	1	2	1	2	1	2	1	2
1	0,00	0,00	—	—	—	—	—	—
2	0,00	0,00	—	—	—	—	—	—
3	0,04	0,08	1,31	3,21	3,99	7,35	—	—
4	0,1	0,15	2,67	3,81	6,11	8,72	—	—
5	0,18	0,22	4,55	5,47	10,41	12,52	—	—
6	0,19	0,31	4,78	7,52	10,94	17,22	—	—
7	0,15	0,19	3,87	4,08	8,63	10,94	—	—
8	0,13	0,09	3,36	2,45	7,59	5,61	—	—
9	0,1	0,05	2,76	1,59	6,11	3,64	—	—
10	0,058	0,025	2,27	0,91	5,19	2,08	—	—
11	0,06	0,00	1,71	—	3,81	—	—	—
12	0,055	0,00	1,65	—	3,11	—	—	—
13	0,02	0,00	0,85	—	1,94	—	—	—
14	0,00	0,00	—	—	—	—	—	—
15—28	0,00	0,00	—	—	—	—	—	—
TOTAL	—	—	29,69	29,74	67,26	67,65	65,6	64,1

Tabelul 3

COMPOZIȚIA $Na_2H_2P_2O_7$, PROBA 4 — VIONIT AT 21

Fracțiunea colectată	ε	P, %	P_2O_5, % s.i.	P_2O_5, %, ch.	Observații
1	—	—	—	—	Ortofosfați
2	—	—	—	—	
3	—	—	—	—	Pirofosfați
4	ușor colorat	—	—	—	
5	0,015	0,74	1,69	—	
6	0,026	1,01	2,36	—	
7	0,016	0,95	1,81	—	
8—17	0,00	—	5,86	—	
18—20	ușor colorată	—	—	—	
21	0,075	2,39	5,47	—	
22	0,18	4,55	10,41	—	
23	0,23	5,69	13,03	—	
24	0,20	5,01	11,41	—	Trimetafosfați
25	0,15	3,81	8,12	—	
26	0,11	2,90	5,64	—	
27	0,085	2,391	5,41	—	
28—33	0	—	59,49	—	
TOTAL	—	29,44	65,35	66,67	

narea NaH_2PO_4, în alte condiţii, şi anume: temperatura de 210—250°C, timp 240 min. şi răcire bruscă.

Analiza chimică a acestei probe indică un conţinut mult mai ridicat de P_2O_5 total, faţă de cel teoretic (66,87%) ceea ce demonstrează că în probă există şi alte forme de fosfaţi condensaţi.

Analiza prin schimb ionic a probei 4 arată două maxime în curba de eluţie, cele corespunzătoare unor conţinuturi de pirofosfat şi trimetafosfat, confirmînd rezultatele chimice care au permis să se tragă concluzia că produsul respectiv nu este unitar.

Concluzii

Pirofosfatul acid de sodiu sintetizat după metoda descrisă [15], este un produs unitar, cu o puritate de 96% şi care nu conţine fosfaţi cu grade înalte de condensare. Analiza chimică se poate aplica, cu succes, la determinarea conţinutului total de P_2O_5, dînd date orientative în privinţa purităţii.

Analiza prin schimb ionic, aplicată la pirofosfatul acid, separă, în condiţii mulţumitoare, fracţiunile de pirofosfat, trifosfat, trimetafosfat ca şi fosfaţii cu grade înalte de condensare.

Din studiul întreprins asupra posibilităţii de utilizare a diverşilor schimbători, rezultă că pot fi utilizaţi cu succes şi anioniţii româneşti de tip Vionit AT 21. De asemenea, se mai poate trage concluzia că suma totală a fosforului, din diversele fracţiuni de fosfaţi, este identică cu cea determinată chimic, ceea ce permite recomandarea unui control chimic al pirofosfatului, şi, în funcţie de conţinutul total de P_2O_5, poate fi aplicată şi analiza prin schimb ionic. În cazul unui conţinut de P_2O_5 total apropiat de cel teoretic, nu se recomandă şi analiza prin schimb ionic, deoarece produsul este unitar şi aceasta nu aduce informaţii noi în privinţa compoziţiei.

Bibliografie

1. VAN WAZER, J. R., „Phosphorus and Its Compounds", Moscova, 1962.
2. MAKOTO, W., Bull. Chem. Soc. Japan, **54**, nr. 3, 1981, p. 734.
3. BENZ, C. şi PAIXAO L. M. Chim. Anal., Paris, 50, nr. 5, 1968, p. 247.
4. JIDO TAKOYO, JAMABE TOKED, J. Chromatogr. **56**, nr. 2, 1971, p. 373.
5. YAMOBE TAKEV, JIDO TAKOYA şi TOKAI NOBUHORU, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, nr. 8, 1968, p. 1959.
6. * * * Norme francais omologue, T-20—484; 486; 491; 1979.
7. AUDRIETH, L. F., Inorg. Synth, 3, 1959, p. 85.
8. KEELER, R. A., Anal. Chem. nr. **26**, 1954, p. 933, nr. 7, 1970, p. 1146.
9. DALLON, K. B. şi WADDINGTON, T. C., J. Chem. Soc. A. nr. 7, 1970, p. 1146.
10. FURMAN, N., „Standard Methods of Chemical Analysis", Ed. VI. D. Van Nostrand Co, London, 1968, p. 812—836.
11. KOLTHOFF, I. M., „Analytical Chemistry of the Elements", II, 1968.
12. IONESCU, T., „Schimbători de ioni", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1964.
13. KOLLINEY, S. Y., Topics Phosphorus Chem., nr. 7, 1972, p. 225.
14. CHARLOT, G., Analyse quantitative minerale, Ed. Dunod, Paris, 1955.
15. CĂTUNEANU R., BEJAN C., STOICA, L., DINCULESCU, M., BICHER, M., Rev. Chim. Bucureşti, vol. 35, nr. 7, 1984, p. 609.

Intrat în redacţie: 28.VII.1983

recenzie

A. M. PAK şi D. V. SOCOLSCHI: Selectivnoe ghidrirovanie nepredelnîh oxosoedinenii. **Hidrogenarea selectivă a compuşilor carbonilici nesaturaţi.** Ed. „Nauka", Alma-Ata, 1983, 230 pag.

Studierea unor reacţii cu caracter regiospecific are o importanţă primordială în domeniul sintezei organice fine, căci aceste reacţii reprezintă un instrument ideal pentru obţinerea, în puţine faze, a unor substanţe, în moleculele cărora grupele funcţionale să fie dispuse conform modelului dinainte imaginat. Se ştie, totodată, că poziţia relativă a grupelor funcţionale în moleculă, în strînsă interdependenţă cu structura generală a acesteia, este un factor determinant pentru proprietăţile substanţei, inclusiv însuşirile fiziologice ale acesteia. Din acest motiv, în ultimele decenii, metodele selective de sinteză, „elegante şi frumoase" şi-au croit un drum din ce în ce mai larg, dinspre baloanele laboratorului, spre reactoarele unor întregi ramuri ale industriei chimice.

Volumul recenzat se înscrie în acest cadru, prezentînd date despre reducerea selectivă prin hidrogenare catalitică a dublelor legături carbon—carbon, faţă de grupa carbonil şi — pentru un caz specific—al triplei legături carbon—carbon faţă de cea dublă. Lucrarea nu este o monografie exhaustivă, consacrată acestui subiect, ci reprezintă o generalizare a datelor, în viziunea autorilor, specialişti în domeniu. Acest fel de abordare a problematicii prezintă incontestabile avantaje, accentuînd caracterul practic al lucrării şi înlesnind aplicarea rapidă a rezultatelor prezentate.

În sensul celor menţionate cartea tratează problemele hidrogenării selective a dublelor legături etilenice conjugate în poziţia α, β cu grupe carbonil în combinaţii alifatice, capitolul 1, sau alchilaromatice, capitolul 3, ca şi reducerea selectivă — prin hidrogenare catalitică — a grupelor carbonil faţă de duble legături carbon—carbon conjugate cu acestea, capitolul 4. În fiecare din aceste capitole, în exemplificări, ponderea principală revine sintezelor cu însemnătate în industria substanţelor odorante (de exemplu, obţinerea citronelalului, hidrogenarea aldehidei *p*-izopropil-alfa-metilcinamice, obţinerea derivaţilor alcoolului cinamic ş.a.). Această orientare a cărţii este şi mai mult relevată prin tratarea, în capitole separate, a unor subiecte, ca: hidrogenarea selectivă a citralului, citronelalului, geraniolului la citronelol, capitolul al 2-lea, sau hidrogenarea selectivă a dehidrolinaloolului şi a acetatului său la linalool şi acetat de linalil, capitolul al 5-lea. În toate aceste capitole, problematica se abordează în funcţie de structura concretă a substanţelor nesaturate discutate, care se caracterizează prin metodele chimiei cuantice, de starea hidrogenului în catalizator, de prezenţa şi acţiunea unor promotori specifici şi, în sfîrşit, de condiţiile de temperatură, mediu şi presiune. Pentru toate cazurile, se indică sistemele catalitice, condiţiile concrete de hidrogenare selectivă şi datele cunoscute despre mecanismul acesteia.

Ultimul capitol, al 6-lea intitulat „Influenţa structurii combinaţiei carbonilice nesaturate asupra selectivităţii procesului de hidrogenare" este conceput ca o încheiere cu caracter teoretic a lucrării şi, pe baza materialului expus în primele capitole, tratează probleme de mecanism şi de efecte ale structurii asupra direcţiei (locului) de adiţie a hidrogenului, folosind, pe larg, date rezultate din chimia cuantică. Poate că formularea la sfîrşit a unor concluzii, dintre cele mai generale, dar cu importanţă pentru aplicarea rezultatelor expuse (criterii de alegere a sistemelor catalitice, a condiţiilor concrete de lucru, a promotorilor, a mediului şi a altor factori, în diferite cazuri), ar fi reuşit să crească şi mai mult valoarea practică a acestei lucrări.

Cartea poate fi recomandată tuturor specialiştilor din ţara noastră, din industrie, cercetare, proiectare tehnologică sau învăţămînt, care au preocupări în domeniul sintezei organice fine, hidrogenării catalitice sau al obţinerii de substanţe odorante, substanţe naturale şi analoagele lor, substanţe farmaceutice, precum şi a anumitor monomeri.

I. P. AMBRUŞ

COSTICĂ STRĂTULĂ
TUDOR MIHAI

Capacitatea coloanelor de fracționare echipate cu diverse tipuri de talere

C.Z. 66.048.37

Lucrarea prezintă unele aspecte cantitative, privind capacitatea coloanelor prevăzute cu trei tipuri de talere : talere cu clopoței, talere sită și talere Ballast. Compararea capacității celor trei tipuri de talere s-a făcut prin compararea coeficientului de capacitate, din ecuația vitezei maxime admisibile a lui Souders și Brown, pentru trei distanțe între talere și pentru cazul operării coloanei în vid și la presiuni ridicate.

The paper presents some quantitative aspects concerning the capacity of towers provided with three types of plates : bubble cap plates, perforated plates and Ballast plates. The capacity of the three plates types was estimated by comparing the capacity coefficient from the Souders and Brown equation for maximum admissible speed, for the three distances between the plates and for the case when the tower is run in vacuum and at high pressures.

Работа представляет некоторые количественные аспекты производительности колонн, с тарелками трех видов : колпачковые, сетчатые и типа Балласт. Эффективность тарелок оценивалась сравнением коэффициентов мощьности в уравнении максимальной дозволенной скорости Саундерса и Брауна для трех расстояний между тарелками в случае работы колонны под вакуумом и при высоких давлениях.

Informațiile publicate în literatura de specialitate privind diversele tipuri de talere, dar, mai ales, informațiile publicate de firmele furnizoare derutează, adeseori, pe specialiști, datorită contradicțiilor care apar la caracteristicile talerelor respective.

Aceste contradicții au de multe ori ca sursă, neînțelegerea caracteristicilor hidrodinamice ale talerului, dar și subiectivismul reprezentanților firmelor respective. Acest lucru este posibil mai ales datorită faptului că parametrii de capacitate pentru diverse tipuri de talere nu sînt reprezentați grafic în aceleași coordonate.

De aceea, în prezenta lucrare s-a încercat un studiu comparativ al capacității coloanelor de fracționare prevăzute cu trei tipuri de talere: talere cu clopoței, talere perforate și talere Ballast.

În vederea realizării acestui deziderat, s-au calculat diametrele unor coloane de fracționare a amestecurilor binare în vid și la presiuni mai mari decît presiunea atmosferică, echipate cu trei tipuri de talere. Calculul s-a efectuat pentru trei distanțe între talere și la rații diferite de reflux, respectiv, rapoarte L/V diferite, unde L și V reprezintă debitul molar de lichid, respectiv, vapori.

Dr. ing. COSTICĂ STRĂTULĂ și ing. TUDOR MIHAI, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești.

În cazul coloanelor echipate cu talere cu clopoței diametrul s-a calculat utilizînd relația lui Souders și Brown [6]:

$$v_{max.\ ad.} = c\left(\frac{\rho_l}{\rho_v} - 1\right)^{1/2} \quad (1)$$

în care:

$v_{max.\ ad.}$ este viteza maximă admisibilă a vaporilor în secțiunea liberă a coloanei, m/s;
ρ_l — densitatea lichidului, kg/m³;
ρ_v — densitatea vaporilor, kg/m³;
c — coeficient de capacitate sau de viteză, m/s (fig. 1).

Valoarea coeficientului de viteză c depinde de distanța dintre talere și închiderea hidraulică, corelarea grafică a acestor mărimi fiind redată în figura 1. Se observă că atît relația (1), cît și graficul din figura1 nu indică nici un efect al sarcinii de lichid asupra vitezei maxime admisibile, respectiv, asupra coeficientului de capacitate.

Ulterior, Fair și Mathews [2] au arătat că mărimea sarcinii de lichid are ca efect, în cele mai multe cazuri, o descreștere a capacității după sarcina de vapori, deci, o scădere a coeficientului de capacitate, deși acest lucru nu este întotdeauna justificat [3]. În plus, ei au corelat grafic (fig. 2) dependența coeficientului de capacitate de distanța

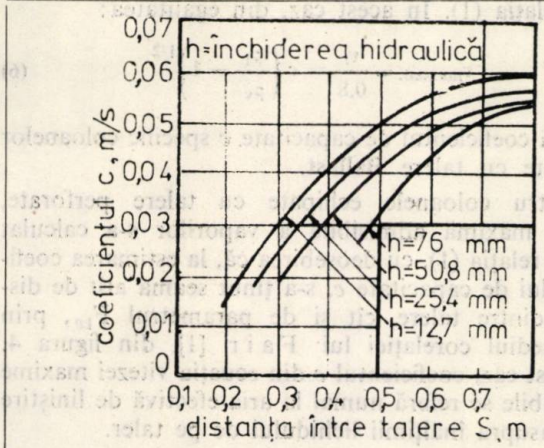


Fig. 1. Variația coeficientului de capacitate c raportat la secțiunea liberă a coloanei cu distanța dintre talere S și închiderea hidraulică h pentru talere cu clopoței [7].

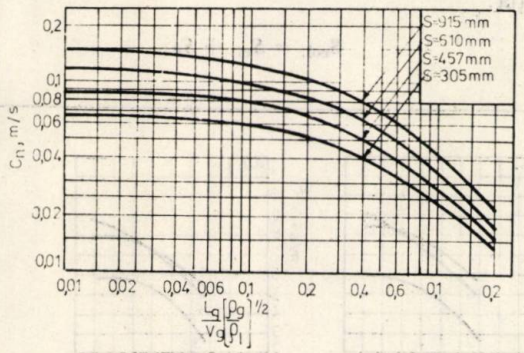


Fig. 2. Variația coeficientului de capacitate c_n raportat la secțiunea netă a coloanei cu distanța între talere S și parametrul de flux F_{1v}, pentru talere cu clopoței [2].

dintre talere și un parametru F_{1v} de caracterizare a celor două fluxuri de lichid și vapori, definit prin relația:

$$F_{1v} = \left(\frac{L_g}{V_g}\right)\left(\frac{\rho_v}{\rho_l}\right)^{1/2} \qquad (2)$$

unde L_g și V_g reprezintă debitele de lichid și vapori exprimate în kg/h.

Corelația grafică a lui Fair și Mathews din figura 2 se aplică numai sistemelor nespumante și la valori ale înălțimii de lichid mai mici de 15% din distanța dintre talere. De remarcat, că această corelație este aplicabilă numai în cazul coloanelor cu un singur pas, iar coeficientul c se referă numai la aria efectivă (netă) de liniștire de deasupra înălțimii lichidului de pe taler (aria totală a coloanei minus aria deversorului) necesară separării fazelor.

În cazul coloanelor echipate cu talere Ballast, diametrul s-a calculat, cu relațiile (3—6), stabilite pe baza metodologiei Glitsch [5]:

$$D_c = \frac{B + (B^2 + C)^{1/2}}{\pi/2}; \qquad (3)$$

$$B = 0{,}05575\,\frac{L}{NP \cdot FI \cdot FS \cdot CAF_0}; \qquad (4)$$

$$C = \frac{L}{30 v_d} + \frac{3{,}28 V_c}{FI \cdot FS \cdot CAF_0}; \qquad (5)$$

$$V_c = V\left(\frac{\rho_v}{\rho_l - \rho_v}\right)^{1/2}$$

unde:

- L este debitul de lichid, m³/min;
- NP — numărul de pasuri;
- FI — factorul de înecare egal cu 0,8;
- FS — factorul de sistem, egal cu unitatea pentru sistemele care nu spumează;
- CAF_0 — factorul sau coeficientul de capacitate dependent de densitatea vaporilor și distanța dintre talere (fig. 3);
- V_c — debitul de vapori corectat, m³/s;
- V — debitul de vapori, m³/s;
- v_d — viteza lichidului în deversor, m/s ($v_d \simeq 0{,}1$ m/s).

Dispunînd de valoarea diametrului coloanei, respectiv, de aria secțiunii acesteia și de debitul de vapori, se poate calcula viteza reală v_r a vaporilor în

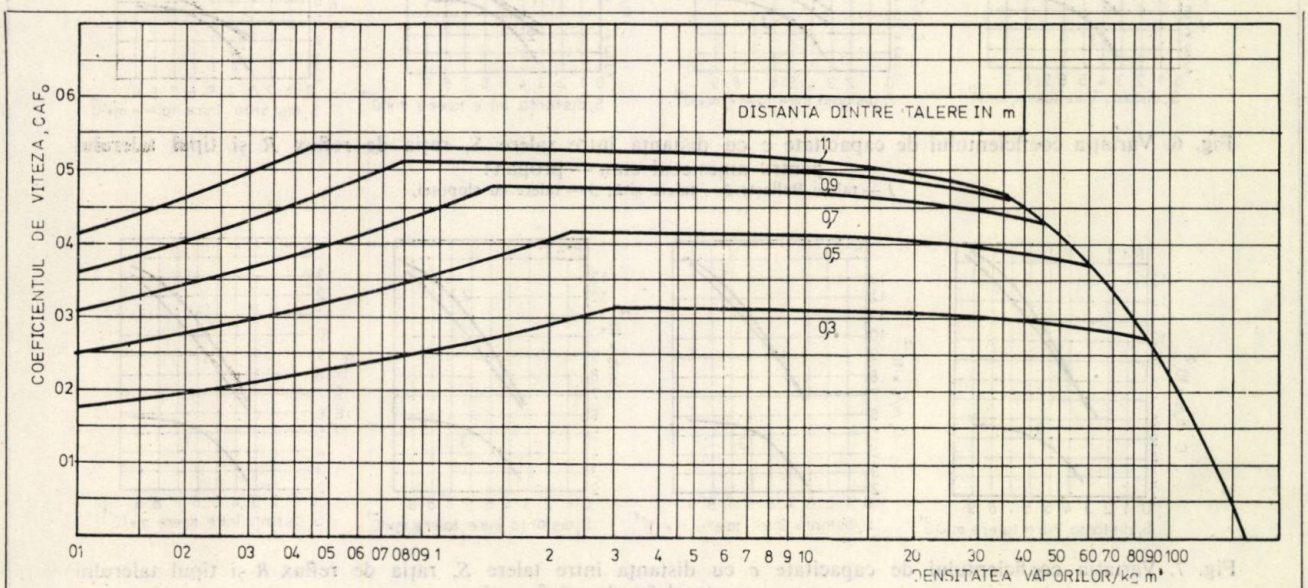


Fig. 3. Variația coeficientului de capacitate CAF_0 cu densitatea vaporilor ρ_v și distanța între talere S [5].

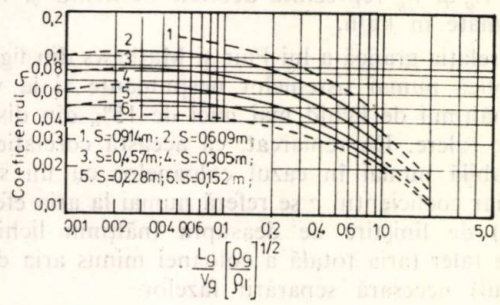


Fig. 4. Variația coeficientului de capacitate c_n, raportat la secțiunea netă a coloanei, cu distanța între talere S și parametrul de flux F_{1v} pentru talere sită [1].

secțiunea liberă a coloanei. Întrucît la calculul coloanei prevăzute cu talere Ballast s-a luat FI egal cu 0,8, viteza reală a vaporilor din coloană va reprezenta 0,8 din viteza maximă admisibilă calculată din relația (1). În acest caz, din egalitatea:

$$v_{max.ad.} = \frac{v_r}{0,8} = c\left(\frac{\rho_l}{\rho_v} - 1\right)^{1/2} \quad (6)$$

rezultă coeficientul de capacitate c specific coloanelor echipate cu talere Ballast.

Pentru coloanele echipate cu talere perforate, viteza maximă admisibilă a vaporilor s-a calculat tot cu relația (1), cu deosebirea că, la estimarea coeficientului de capacitate c, s-a ținut seama atît de distanța dintre talere, cît și de parametrul F_{1v}, prin intermediul corelației lui Fair [1], din figura 4. În acest caz, coeficientul c din ecuația vitezei maxime admisibile se referă numai la aria efectivă de liniștire de deasupra înălțimii lichidului de pe taler.

Pentru a avea un sistem unitar de reprezentare a coeficientului de capacitate c pentru cele trei tipuri de talere, s-a calculat secțiunea liberă a coloanei, cu relația:

$$S_{col.} = S_{ef.} + S_d \quad (7)$$

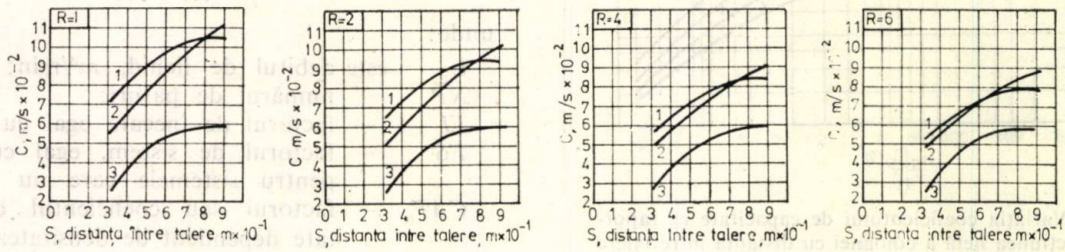


Fig. 5. Variația coeficientului de capacitate c cu distanța între talere S, rația de reflux R și tipul talerului pentru amestecul propan-butan:
1 — talere Ballast; *2* — talere sită; *3* — talere cu clopoței.

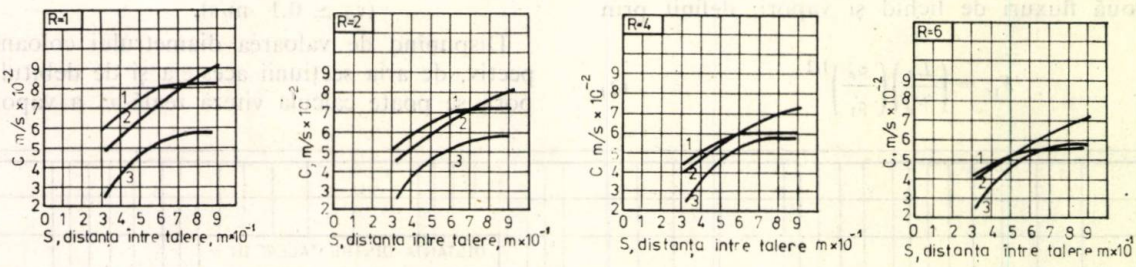


Fig. 6. Variația coeficientului de capacitate c cu distanța între talere S, rația de reflux R și tipul talerului pentru amestecul etan — propan:
1 — talere Ballast; *2* — talere sită; *3* — talere cu clopoței.

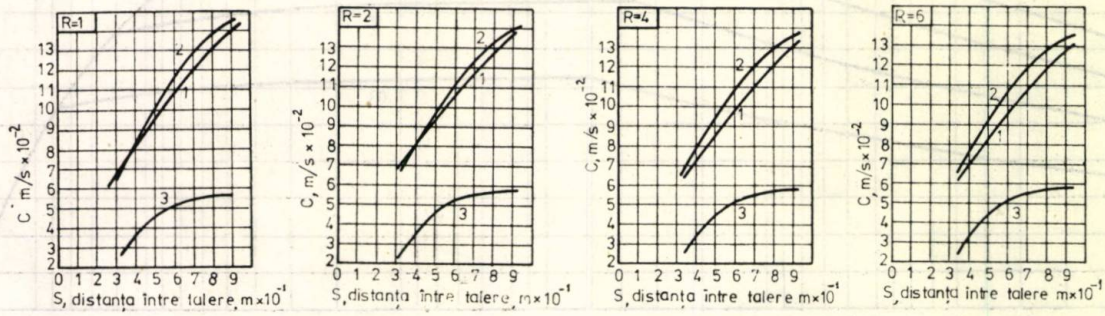


Fig. 7. Variația coeficientului de capacitate c cu distanța între talere S, rația de reflux R și tipul talerului pentru amestecul fenol-acetofenonă:
1 — talere Ballast; *2* — talere sită; *3* — talere cu clopoței.

unde S_{ef} reprezintă secţiunea efectivă netă, iar S_d aria de deversare.

Dispunînd de aria secţiunii libere a coloanei şi de debitul volumic de vapori, s-a calculat viteza reală v_r a acestora în secţiunea liberă a coloanei, viteza maximă admisibilă fiind egală cu $v_r/0{,}8$; din ecuaţia (6), rezultă coeficientul de capacitate c.

Calculele efectuate pentru cazurile menţionate anterior (mai multe sisteme binare separate în vid şi la presiuni mai mari decît presiunea atmosferică, pentru trei distanţe între talere şi la raţii diferite de reflux) au permis reprezentarea grafică a variaţiei coeficientului c cu distanţa dintre talere pentru cele trei tipuri de talere (fig. 5—7).

Pe baza acestor date, se pot trage următoarele concluzii:

1. Nu există deosebiri esenţiale între capacitatea talerelor perforate şi a talerelor Ballast. Există mici deosebiri, în sensul că, la presiuni mai ridicate, capacitatea talerelor Ballast este ceva mai mare în domeniul distanţelor mai mici dintre talere, în timp ce la fracţionarea în vid, în acelaşi domeniu, talerele perforate oferă o capacitate ceva mai mare.

2. Există deosebiri foarte mari de capacitate între talerele perforate şi talerele Ballast, pe de o parte, şi talerele cu clopoţei calculate după curbele originale ale lui Souders şi Brown pe de altă parte. Cercetările ulterioare efectuate de Fair şi Mathews [1, 2] şi datele publicate de Nelson [4] au arătat că valorile coeficientului de capacitate pentru talerele cu clopoţei sînt apropiate de cele specifice talerelor perforate (fig. 2 şi 4). Deci, se poate afirma că nu există deosebiri esenţiale între capacitatea talerelor perforate şi a celor Ballast, pe de o parte, şi capacitatea talerelor cu clopoţei pe de altă parte şi că datele de capacitate originale ale lui Souders şi Brown sînt acoperitoare.

Bibliografie

1. FAIR, J. R., Petrol. Chem. Eng., 33, nr. 10, 1961, p. 45.
2. FAIR, J. R. şi MATHEWS, R. L., Petrol. Ref., 37, 1958, p. 153.
3. KISTER, H. Z. şi DOIG, I. D., Hydroc. Proc., 9, 1977, p. 149.
4. NELSON, W. L., „Petroleum Refinery Engineering", McGraw-Hill, New York, 1958.
5. OLIVER, D. E., „Diffusional Separation Process", John Wiley, Sons, Inc., New-York, 1966.
6. SOUDERS, M. Jr. şi BROWN, G. G., Ind. Eng. Chem. 26, nr. 98, 1934, cit. 5.
7. TARAN, C. şi STRĂTULĂ, C., „Procese difuzionale de separare", I., I.P.G. Ploieşti, 1979.

Intrat în redacţie: 27.VI.1984

brevete

ELECTROLIZOR PENTRU OXIDAREA MANGANATULUI DE POTASIU LA PERMANGANAT DE POTASIU
BREVET R.S.R. Nr. 83123

Invenţia se referă la un electrolizor destinat oxidării electrochimice a maganatului de potasiu la permanganat de potasiu.

Electrolizorul, conform invenţiei, este prevăzut cu un anod celular de tip fagure, cu secţiune pătrată sau hexagonală din sită de fier nichelată, avînd raportul dintre grosimea firului din care este realizată sita şi latura ochiului sitei egal cu 1. Catozii sînt din bare de fier înfăşurate cu şnur de azbest, astfel încît în fiecare celulă să se găsească un catod. Distanţa dintre anod şi catod este de 2—50 mm, catozii fiind contactaţi prin intermediul unei plăci metalice şi distanţaţi la partea inferioară printr-o placă perforată din material plastic.

Aplicarea invenţiei aduce avantaje importante şi mai ales îmbunătăţeşte randamentul de curent.

Dosar nr.: 105580
Data înregistrării: 17.10.1981
Data publicării: 28.02.1984
Int. Cl.[3]: C25B11/00

Titular: Institutul de Cercetări pentru Minereuri şi Metale Neferoase—Baia Mare

PROCEDEU DE RECUPERARE A ZINCULUI DIN APELE REZIDUALE
BREVET R.S.R. Nr. 81184

Invenţia se referă la un procedeu de recuperare a zincului din apele reziduale, provenite de la fabricarea fibrelor artificiale.

Conform invenţiei, apele reziduale acide, avînd o temperatură de 90—95°C, se tratează în prima treaptă cu o soluţie de hidroxid de sodiu 30% pînă la un pH de 4—5, iar în treapta a doua, se tratează cu o soluţie de carbonat de sodiu 10% pînă la un pH de 8,5—9,5, după care concentratul de zinc sub formă de precipitat se separă de supernatant prin decantare sau filtrare, apoi se transformă în sulfat de zinc şi se cristalizează. Recuperarea zincului este cu randament de 98%.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă avantajul recuperării zincului din apele reziduale, acesta fiind recirculat în procesul de filtrare.

Dosar nr.: 102419
Data înregistrării: 24.10.1980
Data publicării: 30.01.1983
Int. Cl.[3]: CO2F9/00

Titular: Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale—Bucureşti.

MARIA MARC
CANDIN LITEANU

Concentrarea soluțiilor de acid fosforic prin distilare azeotropă cu toluen

C.Z.: 661.634:66.048

S-a efectuat un studiu asupra concentrării soluțiilor de acid fosforic, prin distilare azeotropă cu toluen. Din analiza curbei de distilare, reiese că nu se îndepărtează întreaga cantitate de apă liberă din sistem la temperatura de fierbere a azeotropului binar apă — toluen, ci, de la concentrația de 62—63% H_3PO_4, temperatura crește brusc, ca urmare a modificării compoziției azeotropului. Viteza de îndepărtare a apei scade pe măsura creșterii concentrației acidului și se ajunge la concentrația limită de 101,5% H_3PO_4. Prin separare cromatografică, combinată cu spectrofotometrie, și din date RMN, s-a stabilit că acidul concentrat are următoarea compoziție moleculară exprimată în % de masă din fosforul total: 72,9% acid ortofosforic 25,2% acid pirofosforic și 1,9% acid tripolifosforic.

A study was carried out on the concentration of the phosphoric acid solutions by azeotropic distillation with toluene. The analysis of the distillation curve reveals that the whole amount of free water is not removed from the system at the boiling temperature of the binary azeotrope watertoluene, but starting with a concentration of 62—63% H_3PO_4, the temperature raises suddenly, as a consequence of the modification of the azeotrope composition. The water removal rate decreases as the acid concentration raises and a limiting concentration of 101.5% H_3PO_4 is reached at. The chromatographic separation data combined with spectrophotometric determinations as well as the RMN data allowed to establish that the concentrated acid has the following molecular composition, given in mass % of the total phosphorus: 72.9% orthophosphoric acid, 25,2% pyrophosphoric acid 1.9% tripolyphosphoric acid.

Проведено изучение концентрирования растворов фосфорной кислоты азеотропной дистилляцией с толуолом. Из анализа кривой дистилляции вытекает, что не все количество свободной воды удаляется из системы при температуре кипения бинарного азеотропа водатолуол, а при концентрации 62—63% H_3PO_4 температура резко повышается вследствие изменения состава азеотропа. Скорость удаления воды падает по мере повышения концентрации кислоты до предельного значения 101,5% H_2PO_5. Хроматографическим разделением в совокупности с спектрофотометрией и из данных ЯМР было установлено, что концентрированная кислота имеет следующий молекулярный состав, выраженный в% массы по общему фосфору: 72,9% ортофосфорной кислоты, 25,2% пирофосфорной кислоты и 1,9% триполифосфорной кислоты.

Concentrarea soluțiilor de acid fosforic este una din fazele obligatorii ale proceselor tehnologice de obținere a acidului fosforic de extracție, rezultat la atacul rocii fosfatice cu acid sulfuric și precipitarea sulfatului de calciu dihidrat.

Concentrarea acidului fosforic se realizează prin evaporare. Deoarece acesta distruge, la cald, atît materialele metalice cît și cele nemetalice, coborîrea temperaturii în cursul procesului de concentrare prezintă importanță deosebită.

Una din metodele de coborîre a temperaturii de fierbere a soluțiilor de acid fosforic o constituie distilarea cu solvenți organici. În acest scop, s-a încercat utilizarea solvenților miscibili cu apa, singuri sau în amestec [1, 2], a celor parțial miscibili cu apa [3—6] și a diferitelor fracțiuni de la distilarea petrolului [7—10].

S-a efectuat un studiu asupra concentrării soluțiilor de acid fosforic, prin distilare azeotropă cu antrenanți nemiscibili cu apa [11—13], în lucrarea de față tratîndu-se concentrarea prin distilare cu toluen.

Prof. dr. doc. CANDIN LITEANU, Universitatea „Babeș-Bolyai"—Cluj-Napoca
Dr. chim. MARIA MARC, Institutul de Chimie—Cluj-Napoca.

Partea experimentală

Concentrarea s-a realizat într-o instalație de distilare, care permite recircularea antrenantului [11]. S-a lucrat cu probe de 50 ml acid fosforic 30% H_3PO_4 și 250 ml toluen.

Determinarea cantitativă a fosforului s-a făcut prin metode uzuale: acidimetric, cu hidroxid de sodiu, utilizînd ca indicator verde de brom—crezol, pentru prima treaptă de neutralizare, și timolftaleină pentru cea de-a doua treaptă; gravimetric, cu mixtură magneziană și calcinare la pirofosfat, și colorimetric cu fosfovanadat de amoniu.

Pentru separarea componenților acidului fosforic concentrat, s-a folosit, cu mici modificări, tehnica de lucru descrisă de Grunze și Thilo [14].

Măsurătorile RMN au fost efectuate direct în topitura de acid fosforic obținută la distilare, la spectrometrele KIS—HFS și Jeol—JMN—C—60—HL, în tubușoare cu diametrul de 5 mm, bine uscate, din care s-a dislocat aerul cu argon trecut peste P_2O_5. S-a utilizat standard extern, soluție apoasă 85% H_3PO_4.

Rezultate și discuții

1. *Curba de distilare*

Lucrîndu-se într-o instalație de distilare în care are loc recircularea toluenului, nu este posibilă reprezentarea curbelor clasice de distilare, temperatură — % distilat; de aceea, s-a reprezentat variația temperaturii de fierbere în funcție de cantitatea de apă îndepărtată din sistem, exprimată în procente de masă din apa liberă totală conținută în proba de acid. Curba de distilare este dată în figura 1.

Din analiza curbei de distilare reiese că nu se îndepărtează întreaga cantitate de apă liberă din sistem, la temperatura de fierbere a azeotropului apă—toluen, ci, pe măsura înaintării procesului de concentrare, apar modificări ale temperaturii.

Dacă se întrerupe distilarea la sfîrșitul primului palier din curba de distilare, se obține acid H_3PO_4 de 62—63%. Cum în sistemul apă—acid fosforic nu există nici o modificare a funcțiilor termodinamice la concentrații sub 96% H_3PO_4, creșterea bruscă a temperaturii de fierbere a amestecului acid fosforic—

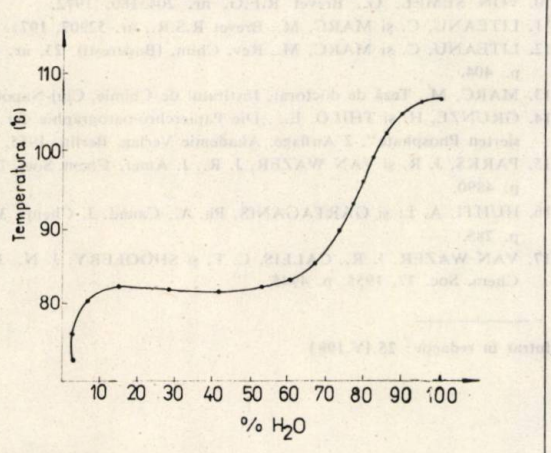


Fig. 1. Curba de distilare a amestecului soluție de acid fosforic—toluen.

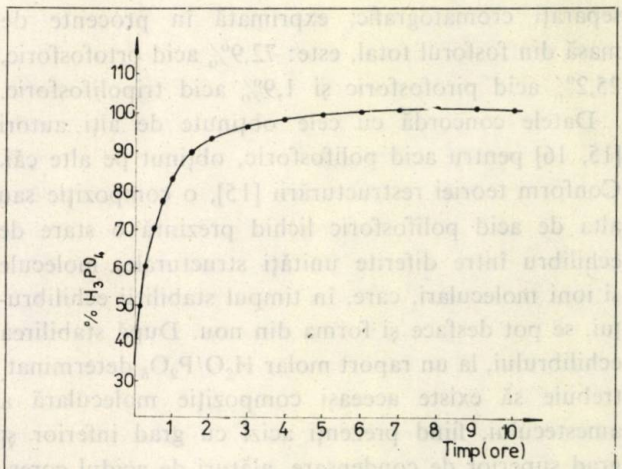


Fig. 2. Variația concentrației acidului în funcție de durata procesului de distilare.

toluen sub această concentrație a acidului poate fi determinată numai de influența pe care o are acidul fosforic asupra echilibrului lichid—vapori al sistemului binar de bază apă—toluen.

Amestecul soluție de acid fosforic—toluen poate fi considerat ca sistem ternar apă—toluen—H_3PO_4 cu un component nevolatil, în condițiile de lucru. Componentul nevolatil, acidul fosforic, fiind insolubil în toluen și solubil nelimitat în apă, determină creșterea volatilității toluenului. La concentrația de 62—63% H_3PO_4 are loc inversarea volatilității componenților din sistemul binar de bază apă—toluen și apare un pseudoheteroazeotrop migrator, mai sărac în apă decît heteroazeotropul apă—toluen și, prin urmare, cu temperatură de fierbere mai ridicată.

2. *Viteza de concentrare*

S-a urmărit creșterea concentrației acidului fosforic, în timp, la aceeași rație de reflux. Din datele reprezentate în figura 2, reiese că viteza de îndepărtare a apei depinde, în foarte mare măsură, de concentrația acidului. Creșterea concentrației acidului este rapidă, la începutul procesului de concentrare, dar devine tot mai lentă, pe măsura înaintării procesului de îndepărtare a apei. La concentrații ale acidului mai mari de 101,5% H_3PO_4, procesul de concentrare este extrem de lent. Concentrația de 101,5% H_3PO_4 se poate considera limită practică de concentrare a acidului fosforic prin distilare azeotropă cu toluen.

Prin distilare azeotropă cu toluen se obține, de fapt, un acid polifosforic, procesul de concentrare continuînd cu cel de condensare, la o temperatură relativ joasă. Are loc o reducere a temperaturii de fierbere a acidului polifosforic de 101,5% H_3PO_4, de la 273 la 107°C, cît este temperatura de fierbere a pseudoheteroazeotropului apă—toluen, pentru această concentrație a acidului.

3. *Separarea cromatografică a componenților acidului fosforic concentrat*

Acidul fosforic concentrat de 101,5% H_3PO_4 se prezintă sub forma unui amestec de acizi: orto-, piro- și tripolifosforici. Compoziția moleculară, stabilită prin determinarea spectrofotometrică a acizilor

separaţi cromatografic, exprimată în procente de masă din fosforul total, este: 72,9% acid ortofosforic, 25,2% acid pirofosforic şi 1,9% acid tripolifosforic.

Datele concordă cu cele obţinute de alţi autori [15, 16] pentru acid polifosforic, obţinut pe alte căi. Conform teoriei restructurării [15], o compoziţie sau alta de acid polifosforic lichid prezintă o stare de echilibru între diferite unităţi structurale, molecule şi ioni moleculari, care, în timpul stabilirii echilibrului, se pot desface şi forma din nou. După stabilirea echilibrului, la un raport molar H_2O/P_2O_5 determinat, trebuie să existe aceeaşi compoziţie moleculară a amestecului, fiind prezenţi acizi cu grad inferior şi grad superior de condensare, alături de acidul corespunzător raportului dat.

4. *Spectrul RMN al acidului fosforic concentrat*

Sensibilitatea nucleelor de ^{31}P fiind mică (7% din cea a ^{1}H), pentru punerea în evidenţă a acidului tripolifosforic, prezent în cantitate mică, s-a înregistrat spectrul cu acumulare la un raport S/N = 4 (fig. 3). Spectrul a fost înregistrat cu decuplare heteronucleară pentru anularea interacţiunii spin—spin, $^{1}H—^{31}P$.

În cazul compuşilor tetraedrici ai fosforului, datorită gradului diferit de legătură π al legăturii P—O, ecranarea nucleului de fosfor este diferită şi, prin urmare, fiecăreia din grupările structurale: izolată, terminală, mediană şi de ramificaţie îi corespunde un semnal RMN distinct [17].

În spectrul din figura 3, pot fi identificate semnalele atribuite acidului ortofosforic, acidului pirofosforic şi grupării mediane din acidul tripolifosforic. Semnalul acidului pirofosforic este un singlet, acidul fiind format din două grupări terminale, deci identice. Gruparea mediană din acidul tripolifosforic fiind legată de două grupări terminale, dă cuplaj spin—spin, $^{31}P—^{31}P$, triplet 1—2—1. Legarea a două grupări terminale la aceeaşi grupare mediană în acidul tripolifosforic duce, datorită cuplajului spin—spin, la apariţia unui dublet 1—1. Acest dublet nu apare în spectrul din figura 3, fiind complet acoperit de singletul acidului pirofosforic.

Concluzii

La îndepărtarea apei din soluţiile de acid fosforic prin distilare azeotropă cu toluen, pe lîngă procesul de concentrare a acidului, are loc şi o condensare parţială a acestuia.

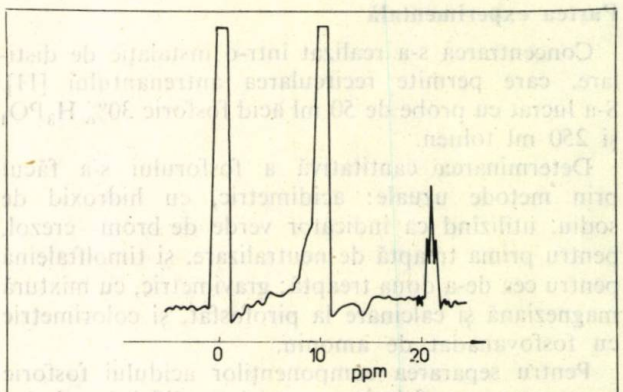


Fig. 3. Spectrul RMN al acidului polifosforic de concentraţie 101,5% H_3PO_3, înregistrat cu acumulare la un raport semnal/zgomot, S/N = 4.

Datorită utilizării unui antrenant nemiscibil cu apa are loc o micşorare apreciabilă a temperaturii la care se îndepărtează apa din soluţiile de acid prin distilare azeotropă, faţă de temperatura necesară în procedeele de concentrare a acidului fosforic prin evaporare.

Din date cromatografice şi RMN, s-a stabilit compoziţia moleculară a acidului fosforic obţinut. Acesta se prezintă sub forma unui amestec de acizi otro-, piro- şi tripolifosforic.

Bibliografie

1. HARPER, D. C., Brevet S.U.A. nr. 3284171, 1966.
2. NAIR, K. V., POTHEM, P. şi NAIR, S. P., Brevet India, nr. 112774, 1970; Chem. Abstr., 73, 79033 b, 1970.
3. VESPHAL, P. şi WEGMANN, H., Brevet R.F.G. nr. 884358, 1953.
4. TAN HO HUANG, Ind. Eng. Chem., 53, nr. 1, 1961, p. 31.
5. MOLDOVAN, I. şi MAN, M., Rev. Chim. (Bucureşti), 14, nr. 4, 1963, p. 437.
6. MALTSEVA, I. M., SHOKHIN, I. N. şi IAKHONTOVA, E. L., Izv. Vyssh. Ycheb. Zav. Khim. khim. Tekhn., 12, nr. 3, 1969, p. 292.
7. BANIEL, A., Brevet Israel, nr. 10780, 1959; Chem. Abstr., 53, 10678, 1959.
8. ISRAEL, M., Brevet Anglia, nr. 830738, 1960.
9. NAIR, K. V., POTHEM, P. şi NAIR, S. P., Brevet India, nr. 112775, 1970; Chem. Abstr., 73, 790344 e, 1970.
10. VON SEMEL, G., Brevet R.F.G. nr. 2045180, 1972.
11. LITEANU, C. şi MARC, M., Brevet R.S.R., nr. 52907, 1971.
12. LITEANU, C. şi MARC, M., Rev. Chim. (Bucureşti), 23, nr. 4, 1972, p. 404.
13. MARC, M., Teză de doctorat, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca, 1982.
14. GRUNZE, H. şi THILO, E., „Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate", 2 Auflage, Akademie Verlag, Berlin, 1955.
15. PARKS, J. R. şi VAN WAZER, J. R., J. Amer. Chem. Soc., 79, 1957, p. 4890.
16. HUHTI, A. L. şi GARTAGANIS, Ph. A., Canad. J. Chem., 34, 1956, p. 785.
17. VAN WAZER, J. R., CALLIS, C. F. şi SHOOLERY, J. N., J. Amer. Chem. Soc. 77, 1955, p. 4945.

Intrat în redacţie: 25.IV.1983

GHEORGHE ALEXANDRU MATEESCU
CARMENCITA-DOINA MATEESCU

Coroziunea anodică a plumbului în soluții de acid fosforic

C.Z.: 620.193: 621.3.032.2: 661.634

Scopul determinărilor l-a constituit stabilirea influenței adaosurilor de H_3PO_4 asupra comportării unor „microelectrozi" obținuți pe plumb, în condițiile unor reciclări succesive, la viteze scăzute de baleiaj ale potențialului (1,75 mV/s), între +800 și 1650 mV, față de electrodul de referință $Hg|Hg_2SO_4|SO_4^{2-}$. În electrolit „pur" de acid fosforic, coroziunea anodică a plumbului este mică. Procesele anodice, dar mai ales cele catodice sînt puțin intense. În prezența H_3PO_4, forma de PbO_2 produsă pe electrod este cea rombică (α-PbO_2), pe care oxigenul se degajă la circa + 1250 mV. În soluții mixte H_2SO_4—H_3PO_4, pelicula formată devine, după cîteva reciclări, aderentă și compactă. Cantitățile de electricitate înregistrate, în cazul unor adaosuri de H_3PO_4, sînt cu mult mai mici decît la utilizarea acidului sulfuric.

The paper studies the influence of H_3PO_4 addings on the behaviour of some „microelectrodes" obtained on lead, under the conditions of some successive recyclings at low sweeping rates of the potential (1.75 mVs) between +800 and 1650 mV, as against the reference electrode of $Hg|Hg_2SO_4|SO_4^{2-}$. The anodic corrosion of lead is small in pure electrolyte of phosphoric acid. The anodic processes and mainly the catodic ones are less intensive. In the presence of H_3PO_4, the form of PbO_2 produced on the electrode is the rhombic one (α-PbO_2), on which the oxygen is generated at about 1250 mV. In combined solutions of H_2SO_4 — H_3PO_4 the film which is formed becomes adherent and compact after some recyclings. The amount of electricity registered in the case of H_2PO_3 addings is much smaller than in the case of using H_2SO_4.

Целью настоящей работы являлось определение влияния добавок H_3PO_4 на поведение „микроэлектродов°°, полученных на свинце в условиях повторной циркуляции при низких скоростях развертки потенциала (1,75мв/с) от +800 до +1650мв по отношению к стандартному электроду $Hg|Hg_2SO_4|SO_4^{2-}$. В чистом электролите фосфорной кислоте анодная коррозия свинца маленькая. Анодные, но особенно катодные процессы мало интенсивны. В присутствии H_3PO_4 образующаяся на электроде PbO_2 имеет ромбическую структуру (α-PbO_2) на которой кислород выделяется при около +1250мв. В смешанных растворах H_2SO_4—H_3PO_4 образующаяся пленка становится, после несколько циклов, липкой и компактной. Количество электричества, зарегистрируемое в случае добавок H_3PO_4 намного меньше чем при использовании серной кислоты.

Printre aditivii care îmbunătățesc funcționarea electrodului pozitiv al bateriilor plumb — acid, un loc deosebit îl ocupă acidul fosforic, căruia i se acordă o mare atenție în literatura de specialitate din ultimii ani [1—9].

Coroziunea plumbului și a aliajelor sale în soluții de acid fosforic și acid fosforic + acid sulfuric prezintă interes, în sensul determinării acelor domenii de concentrații ale soluțiilor la care coroziunea să fie minimă și performanțele bateriilor plumb—acid maxime.

Scopul lucrării îl constituie analiza modului în care concentrația soluțiilor de acid fosforic și adaosurile de acid fosforic în electrolitul de acid sulfuric acționează asupra mecanismului de coroziune a plumbului.

Partea experimentală

Pentru înregistrarea voltamogramelor de stripping cu variația liniară de potențial, s-a folosit un potențiostat — galvanostat Model 173 (Princeton Applied Research) cu coulometru (Digital Coulometer-Model 179), la care s-a adaptat un înregistrator X—Y.

Ing. ALEXANDRU GHEORGHE MATEESCU, Întreprinderea „Acumulatorul" — București.
CARMENCITA-DOINA MATEESCU, Institutul de Fizică și Tehnologia Materialelor — București.

Neajunsurile aplicării voltametriei de stripping anodic în curent continuu, cum ar fi degajarea oxigenului, pot fi îndepărtate prin suprapunerea unui curent alternativ peste impulsul de curent continuu, care s-a realizat prin utilizarea generatorului Low Frequency Generator Orion-EMG 1117/2. Amănuntele privind celula electrochimică și electrozii de plumb folosiți au fost prezentați în lucrări anterioare [10, 11].

Domeniul de potențial anodic în care au fost înregistrate curbele de polarizare a fost cuprins între + 800 și + 1650 mV.

Voltamogramele s-au trasat pornindu-se, întotdeauna, de la potențialul mixt al stării staționare, viteza de baleiere a potențialului fiind de 1,75 mV/s și temperatura de 25°C. Drept electrod de comparație, s-a folosit electrodul $Hg/Hg_2SO_4/SO_4^{2-}$.

Electroliții au fost soluții apoase de diferite concentrații ale acidului fosforic, sau soluții mixte de acid sulfuric și fosforic.

Rezultate și discuții

În figura 1, sînt prezentate cîteva voltamograme ale plumbului în soluții de acid fosforic (1 și 7%), obținute prin reciclări succesive (pe curbe este indicat numărul ciclului). În figura 1, se remarcă că, pentru obținerea unor voltamograme cu o alură reproductibilă, sînt necesare cîteva reciclări. După 6—7 cicluri, se obține o alură caracteristică a curbelor de polarizare, cu două picuri anodice (F) și (G), corespunzătoare reacțiilor anodice de formare a fosfaților de plumb tetravalent (F) și oxidarea acestora la bioxid de plumb (G).

Fosfații de plumb tetravalent Pb(IV) pot fi formulați, conform teoriei lui Ness [9], ca un polimer — indicînd caracterul coloidal — $H_2Pb(PO_4)_2$, sau, după Hutchinson și Pollard [12], ca $Pb(HPO_4)_2$.

Din figura 1, se remarcă faptul că, pe ramura catodică a voltamogramelor, nu apar picuri bine evidențiate. O explicație a acestei comportări se poate da în legătură cu rezultatele prezentate de Bullock [1], conform cărora, la polarizarea anodică a plumbului în soluții de H_2SO_4, aproximativ 3% din suprafața electrodului este acoperită cu specii ireversibile de PbO_2, iar, în prezența acidului fosforic, se formează un monostrat continuu de specii ireversibile. Deoarece, totuși, curentul catodic este diferit de zero, procesele catodice decurg, probabil, sub forma unor curenți-limită, fără apariția unor picuri.

La continuarea reciclărilor, alura voltamogramelor se păstrează, crescînd numai capacitățile Q_a și Q_c (fig. 2). Astfel, este evident că nu se pot obține informații cu privire la procesele de electrod, dacă se limitează la 1—2 cicluri. Rezultatele prezentate se referă, în general, la ciclul al 10-lea; măsurători preliminare [6, 11] au arătat că sînt suficiente 10 cicluri pentru a obține voltamograme corecte. Picul anodic (G) este urmat de o creștere mare de curent, care corespunde descărcării oxigenului gazos. Capacitatea anodică Q_a este cu mult mai mare decît cea catodică $Q_a \gg Q_c$ (fig. 2), tocmai datorită descărcării oxigenului.

În conformitate cu datele din literatură [9], în prezența H_3PO_4, picul anodic cuprins între +1150 și + 1250 mV (picul G) corespunde formării α-PbO_2. Deci, supratensiunea de degajare a oxigenului pe α-PbO_2, în cazul utilizării ca electrolit a H_3PO_4, este aproximativ de + 1250 mV. Legat de aceasta, Ness [9] a ajuns la concluzia că electrozii rezistenți la coroziune sînt cei care au supratensiunea oxigenului mai mică decît cea a formei α-PbO_2.

Diferența dintre voltamogramele obținute pe electrozi de plumb pur în soluții de acid sulfuric și în

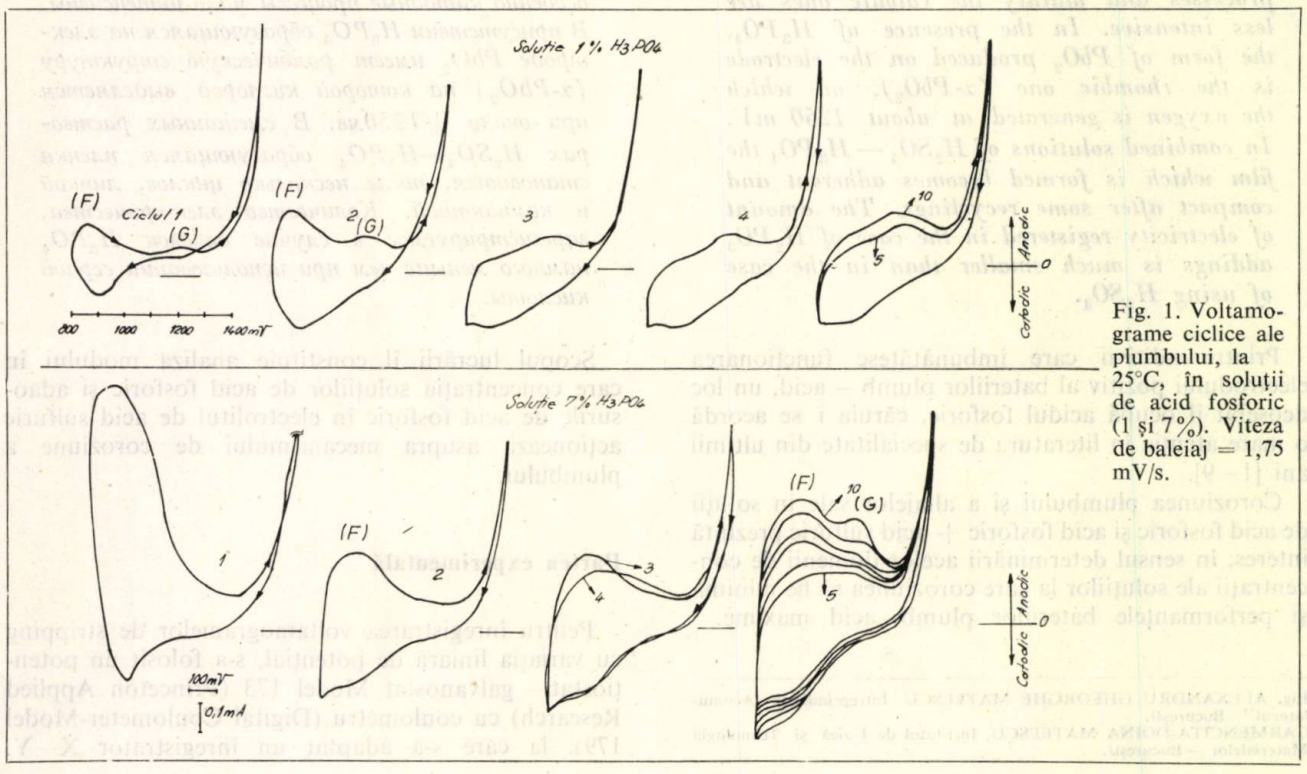


Fig. 1. Voltamograme ciclice ale plumbului, la 25°C, în soluții de acid fosforic (1 și 7%). Viteza de baleiaj = 1,75 mV/s.

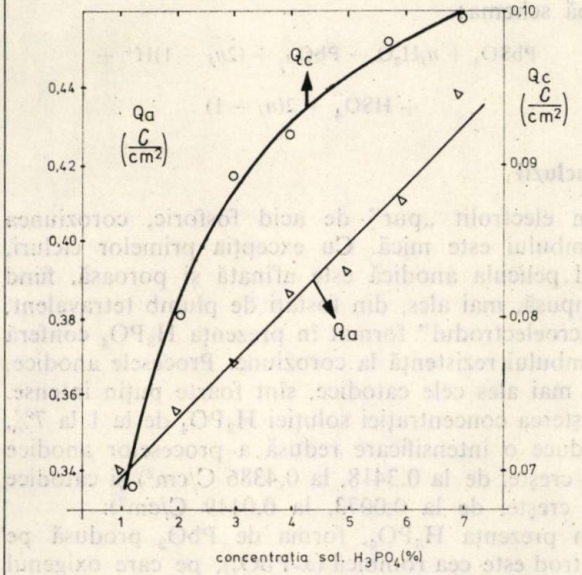
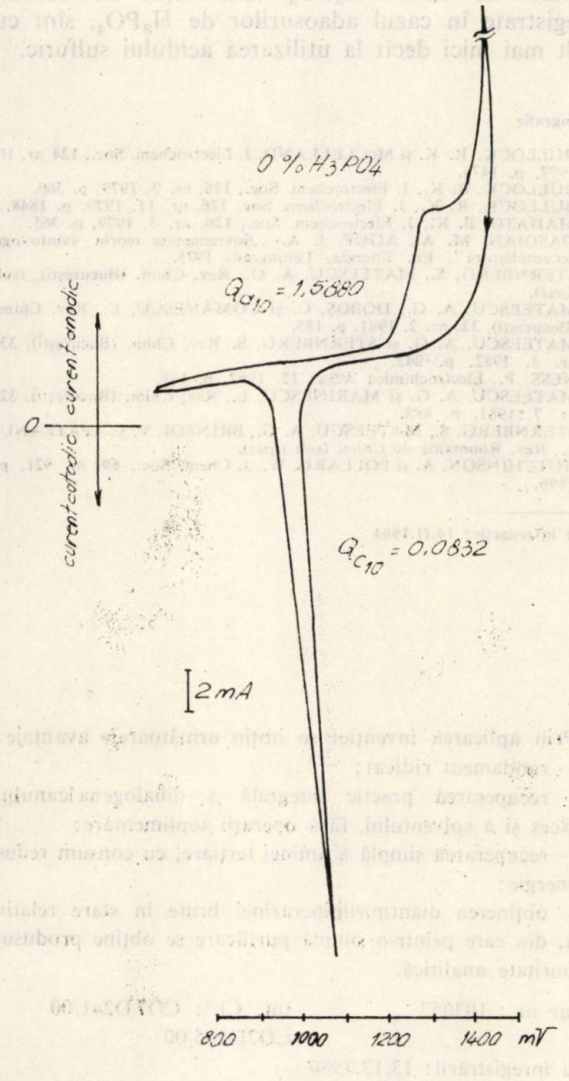


Fig. 2. Cantităţile de electricitate Q_a şi Q_c (C/cm²) determinate pentru ciclul 10, în funcţie de concentraţia soluţiei de acid fosforic.



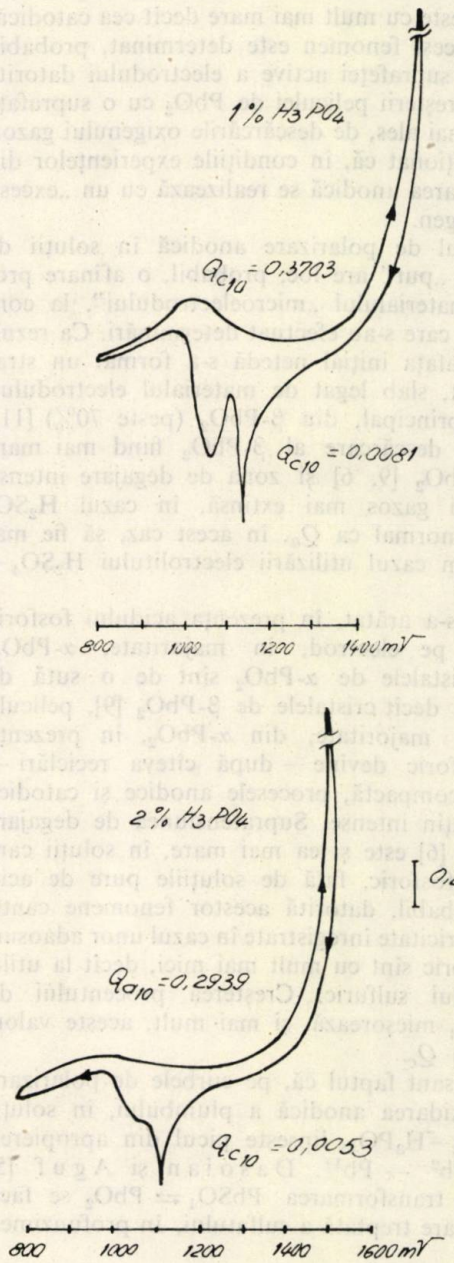


Fig. 3. Voltamograme caracteristice pentru ciclul 10, obţinute pe plumb pur în: H_2SO_4 1,30 g/cm³ (*a*), H_2SO_4 1,30 g/cm³ + 1% H_3PO_4 (*b*) şi H_2SO_4 1,30 g/cm³ + 2% H_3PO_4 (*c*). Cifrele de pe curbe reprezintă cantităţile de electricitate anodică şi catodică.

soluţii de acid sulfuric (1,300 g/cm³) şi acid fosforic este prezentată în figura 3. Diferenţele sînt uşor de remarcat.

Vîrfurile de reducere se deplasează la potenţiale pozitive în prezenţa acidului fosforic şi descresc în înălţime. Este interesant de comparat cantitatea de curent consumată pentru oxidarea electrodului, adică, pentru formarea peliculei de bioxid de plumb, cu cantitatea de curent corespunzătoare procesului de reducere a PbO_2 (Q_c), în cazul utilizării electrolitului „pur" de acid sulfuric şi a electrolitului mixt acid

sulfuric — acid fosforic. În fiecare caz, capacitatea anodică Q_a este cu mult mai mare decît cea catodică: $Q_a \gg Q_c$. Acest fenomen este determinat, probabil, de creşterea suprafeţei active a electrodului datorită formării şi creşterii peliculei de PbO_2 cu o suprafaţă rugoasă şi, mai ales, de descărcările oxigenului gazos. Trebuie menţionat că, în condiţiile experienţelor din lucrare, oxidarea anodică se realizează cu un „exces" mare de oxigen.

În procesul de polarizare anodică în soluţii de acid sulfuric „pur" are loc, probabil, o afînare pronunţată a materialului „microelectrodului", la concentraţiile la care s-au efectuat determinări. Ca rezultat, pe suprafaţa iniţial netedă s-a format un strat poros, afînat, slab legat de materialul electrodului, format, în principal, din β-PbO_2 (peste 70%) [11]. Curentul de descărcare al β-PbO_2 fiind mai mare decît al α-PbO_2 [9, 6] şi zona de degajare intensă a oxigenului gazos mai extinsă, în cazul H_2SO_4 „pur", este normal ca Q_a, în acest caz, să fie mai mare decît în cazul utilizării electrolitului H_2SO_4—H_3PO_4.

Aşa cum s-a arătat, în prezenţa acidului fosforic se produce pe electrod, în majoritate, α-PbO_2. Deoarece cristalele de α-PbO_2 sînt de o sută de ori mai mari decît cristalele de β-PbO_2 [9], pelicula formată, în majoritate, din α-PbO_2, în prezenţa acidului fosforic devine — după cîteva reciclări — aderentă şi compactă, procesele anodice şi catodice fiind mai puţin intense. Supratensiunea de degajare a oxigenului [6] este şi ea mai mare, în soluţii care conţin acid fosforic, faţă de soluţiile pure de acid sulfuric. Probabil, datorită acestor fenomene cantităţile de electricitate înregistrate în cazul unor adaosuri de acid fosforic sînt cu mult mai mici, decît la utilizarea acidului sulfuric. Creşterea procentului de adaos H_3PO_4 micşorează, şi mai mult, aceste valori ale lui Q_a şi Q_c.

Este interesant faptul că, pe curbele de polarizare trasate la oxidarea anodică a plumbului, în soluţii mixte H_2SO_4—H_3PO_4, lipseşte picul din apropierea maximului $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+}$. Dasoian şi Aguf [5] presupun că transformarea $PbSO_4 \rightleftarrows PbO_2$ se face printr-o oxidare treptată a sulfatului, în profunzimea stratului anodic, printr-o serie de oxizi intermediari, după schema:

$$PbSO_4 + n_jH_2O \rightarrow PbO_{n_j} + (2n_j - 1)H^+ + \\ + HSO_4^- + 2(n_j - 1)$$

Concluzii

În electrolit „pur" de acid fosforic, coroziunea plumbului este mică. Cu excepţia primelor cicluri, cînd pelicula anodică este afînată şi poroasă, fiind compusă, mai ales, din fosfaţi de plumb tetravalent, „microelectrodul" format în prezenţa H_3PO_4 conferă plumbului rezistenţă la coroziune. Procesele anodice, dar mai ales cele catodice, sînt foarte puţin intense. Creşterea concentraţiei soluţiei H_3PO_4 de la 1 la 7%, produce o intensificare redusă a proceselor anodice (Q_a creşte, de la 0,3418, la 0,4386 C/cm²) şi catodice (Q_c creşte, de la 0,0073, la 0,0119 C/cm²).

În prezenţa H_3PO_4, forma de PbO_2 produsă pe electrod este cea rombică (α-PbO_2), pe care oxigenul se degajă la circa + 1250 mV.

În soluţiile mixte H_2SO_4—H_3PO_4, inhibarea proceselor anodice şi catodice creşte, cu creşterea procentului de adaos H_3PO_4. Cantităţile de curent, înregistrate în cazul adaosurilor de H_3PO_4, sînt cu mult mai mici decît la utilizarea acidului sulfuric.

Bibliografie

1. BULLOCK, R. K. şi McCLELLAND, J. Electrochem. Soc., **124** nr. 10 1977, p. 1478.
2. BULLOCK, R. K., J. Electrochem. Soc., **126**, nr. 3, 1979, p. 360.
3. BULLOCK, R. K., J. Electrochem. Soc. **126**, nr. 11, 1979, p. 1848.
4. MAHATO, B. K., J. Electrochem. Soc., **126**, nr. 3, 1979, p. 365.
5. DASOIAN, M. A., AGUF, I. A., „Sovremenaia teoria svinţovogo accumuliatora", Ed. Energia. Leningrad, 1975.
6. STERNBERG, S., MATEESCU, A. G., Rev. Chim. (Bucureşti), (sub tipar).
7. MATEESCU, A. G., DOBOŞ, C. şi COMĂNESCU, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **32**, nr. 2, 1981, p. 185.
8. MATEESCU, A. G. şi STERNBERG, S., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 3, 1982, p. 243.
9. NESS, P., Electrochimica Acta., **12**, 1967, p. 161.
10. MATEESCU, A. G. şi MARINESCU, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **32**, nr. 7, 1981, p. 688.
11. STERNBERG, S., MATEESCU, A. G., BRÎNZOI, V. şi APĂTEANU, L., Rev. Roumaine de Chim. (sub tipar).
12. HUTCHINSON, A. şi POLLARD, W., J. Chem. Soc., **69**, nr. 921, p. 1896.

Intrat în redacţie: 14.II.1984

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A DIANTIPIRILPIPERAZINEI

BREVET R.S.R. nr. 80830

Invenţia se referă la un procedeu de sinteză a diantipirilpiperazinei prin condensarea 4-aminoantipirinei cu 1,2-dihalogenetan. Acest ligand complexează selectiv cu ioni ai metalelor tranziţionale, fiind folosit ca reactiv analitic.

Prin procedeul conform invenţiei se realizează condensarea 4-aminoantipirinei cu 1,2-dihalogenetan în mediu de derivaţi halogenaţi ai benzenului substituit la nucleu, în prezenţa unor amine alifatice terţiare cu punct de fierbere ridicat, alese dintre tripropilamină, tri-n-butilamină, N,N-dioetilamină.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— randament ridicat;

— recuperarea practic integrală a dihalogenalcanului în exces şi a solventului, fără operaţii suplimentare;

— recuperarea simplă a aminei terţiare, cu consum redus de energie;

— obţinerea diantipirilpiperazinei brute în stare relativ pură, din care printr-o simplă purificare se obţine produsul de puritate analitică.

Dosar nr.: 103057 Int. Cl.³: CO7 D241/00 CO7D295/00

Data înregistrării: 13.12.1980

Data publicării: 30 11.1982 Titular: Centrul de Chimie — Timişoara

CAMELIA BELDIE
CATINCA SIMION
IOAN SÂRGHIE
NICOLAE AELENEI
MARCEL POPA
ANA ONU
GHEORGHE NEMȚOI

Separarea și determinarea trimetilolpropanului

C.Z. 547.213: 543.21: 543.544

S-au elaborat două metode cantitative de determinare a trimetilolpropanului (TMP): o metodă titrimetrică prin esterificare cu anhidridă ftalică ce permite determinarea unei cantități minime de 0,01 g TMP/ml, cu o eroare de ±2,5%, și o metodă cromatografică în fază gazoasă de înaltă presiune ce permite determinarea unei cantități minime de 0,01 g TMP/ml, cu o eroare de ±3%.

Two quantitative methods for trimethylolpropane (TMP) determination have been developed: a titrimetrical one, by esterification with phtalic anhydride which allows to determine at least an amount of 0.01 g TMP/ml with an error range of ±2.5%, and a chromatographical one, in gaseous phase, under high pressure, which allows to determine at least 0.01 g TMP/ml, with an error range of ±3%.

Разработано два метода количественного определения триметилолпропана (ТМП): титриметрический метод этерификации фталевым ангидридом, позволяющий определение минимального количества 0,01г ТМП/мл с погрешностью ±2,5% и хроматографический метод в газовой фазе под высоким давлением, позволяющий определение минимального количества 0,01г ТМП/мл с погрешностью ±3%.

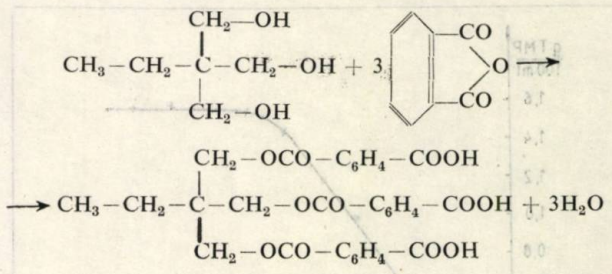
În scopul controlului reacției de sinteză a trimetilolpropanului, care are loc în soluție apoasă a aldehidei formice cu aldehidă butirică, în mediu bazic (reacția Cannizzaro), s-au elaborat două metode analitice de determinare a trimetilolpropanului: determinarea titrimetrică prin esterificare cu anhidridă ftalică și determinare prin cromatografie în fază gazoasă de înaltă presiune.

Partea experimentală

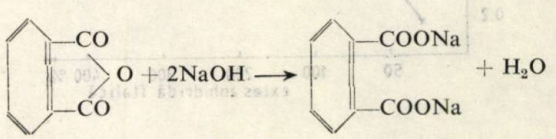
Procedeul de determinare a alcoolilor prin esterificare cu anhidride este aplicat la toate tipurile de grupări hidroxi (alcooli, fenoli, enoli, glicoli), cu excepția grupărilor hidroxi aparținînd alcoolilor terțiari și fenolilor trisubstituiți. Pentru esterificare, se utilizează, în general, anhidridele: acetică [1, 2], ftalică [3, 4], piromelitică [5] și succinică [6]. Determinarea alcoolilor se poate realiza și prin esterificare cu cloruri acide [7—10]. Reacția de esterificare cu anhidridă acetică este mai rapidă și se aplică unui număr mai mare de alcooli, însă prezintă dezavantajul că interferă aldehidele și, în special, aldehida formică, deoarece acestea dau condensări de tip Perkin și aldolice [11]. Din aceste motive, este de preferat esterificarea alcoolilor cu anhidrida ftalică și piromelitică, ce prezintă și avantajul că sînt solide, în condiții obișnuite.

În majoritatea metodelor de esterificare a alcoolilor cu anhidride, se utilizează ca solvent piridina, care, datorită bazicității sale, determină mărirea vitezei de reacție. Piridina fiind o bază slabă, acizii carboxilici rezultați din procesul de esterificare pot fi titrați în mediul de reacție, folosind ca titrant o bază tare.

Trimetilolpropanul se esterifică cu anhidridă ftalică, după reacția:



Excesul de anhidridă ftalică se titrează cu hidroxid de sodiu, după reacția:



Pentru determinarea trimetilolpropanului (TMP), s-au utilizat soluții apoase de TMP, purificat prin

Prof. dr. chim. CAMELIA BELDIE, dr. chim. CATINCA SIMION, dr. chim. IOAN SÂRGHIE, chim. NICOLAE AELENEI, ing. MARCEL POPA, dr. chim. ANA ONU și chim. GHEORGHE NEMȚOI, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

distilare în vid, la 180°C, și presiunea de 5 mm Hg, de concentrație 10^{-2} mol/l, soluție de anhidridă ftalică în piridină, de concentrație 10%, și soluție de hidroxid de sodiu standardizată, de concentrație 1,5 N. Excesul de anhidridă ftalică se titrează cu soluție de hidroxid de sodiu, în prezență de fenolftaleină.

La determinarea TMP-ului prin cromatografie în fază gazoasă de înaltă presiune, s-a utilizat un cromatograf de tipul Variak 5020 cu detector, pentru măsurarea indicelui de refracție, tip Aerograf R, model 430003. Coloana folosită a fost de tipul MicroPak-MCH-10, cu diametrul de 4 mm și lungimea de 30 cm. Temperatura de lucru a fost de 25°C. Concentrația soluției apoase de TMP a fost egală cu 10^{-2} mol/l. Solventul utilizat drept eluant a fost o soluție de acid boric, de concentrație 0,35 mol/l cu *p*H-7,00, corectat cu o soluție de hidroxid de sodiu 1,00 mol/l.

Rezultate și discuții

1. *Determinarea titrimetrică a TMP*

S-a studiat raportul de combinare între TMP și anhidrida ftalică, influența temperaturii asupra reacției de esterificare, influența timpului de încălzire, influența concentrației anhidridei ftalice comparativ cu concentrația TMP și cantitatea minimă de TMP ce poate fi determinată.

S-au luat în reacție cantități variabile de TMP și anhidridă ftalică și, prin titrarea acidului rezultat, s-a determinat raportul de combinare TMP: anhidridă ftalică = 1 : 3. Din valoarea raportului de combinare, se desprinde concluzia că se esterifică toate cele trei grupări hidroxilice ale TMP.

Studiindu-se influența concentrației anhidridei ftalice comparativ cu concentrația TMP (fig. 1), se constată că reacția are loc cantitativ, la un exces de 300% anhidridă ftalică față de cantitatea de TMP din proba de analizat.

Asigurîndu-se un exces de 300% anhidridă ftalică față de TMP, s-a studiat influența temperaturii (fig. 2) și a timpului de încălzire (fig. 3) asupra reacției de esterificare. Se constată că reacția este

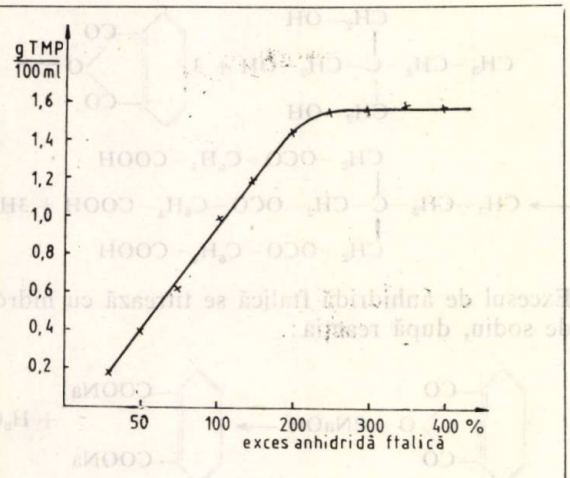


Fig. 1. Influența concentrației anhidridei ftalice asupra reacției de esterificare a TMP.

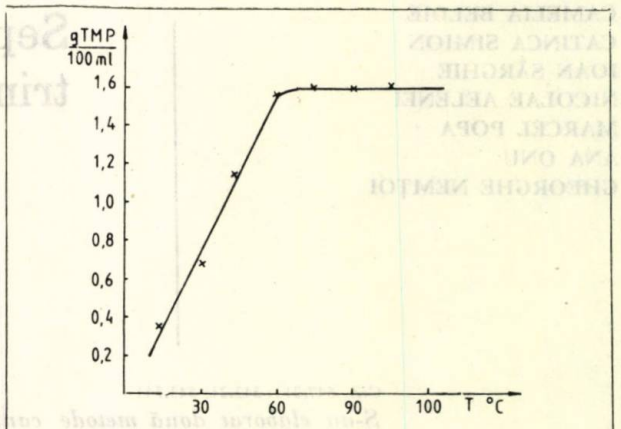


Fig. 2. Influența temperaturii asupra reacției de esterificare a TMP.

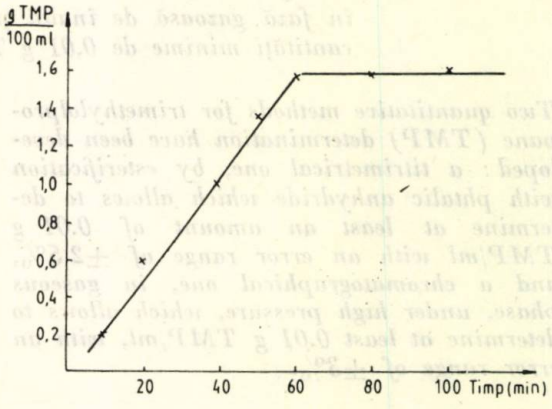


Fig. 3. Influența timpului de reacție asupra procesului de esterificare a TMP.

cantitativă, la temperatura minimă de 100°C, timp de minim 60 min.

Metoda permite determinarea unei cantități minime de TMP egală cu 0,01 g TMP/ml, cu o eroare de ±2,5%.

Metoda propusă constă în următoarele: proba de analizat se evaporă la sec, la temperatura de 100°C, după răcire se adaugă 20 ml soluție anhidridă ftalică 10% în piridină, se încălzește timp de 60 min., la 100°C, după răcire se diluează cu 50 ml apă distilată și se titrează excesul de acid cu o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 1,5 N, în prezență de fenolftaleină, față de o probă martor.

Cantitatea de TMP din probă se determină cu ajutorul relației:

$$g\ \text{TMP/ml} = \frac{(V - V_1)\, N_{\text{NaOH}} M_{\text{TMP}}}{1000 \cdot 3 \cdot V_2}$$

în care:

V — este volumul de soluție de hidroxid de sodiu consumat la titrarea probei martor;

V_1 — volumul de soluție de hidroxid de sodiu consumat la titrarea probei de analizat;

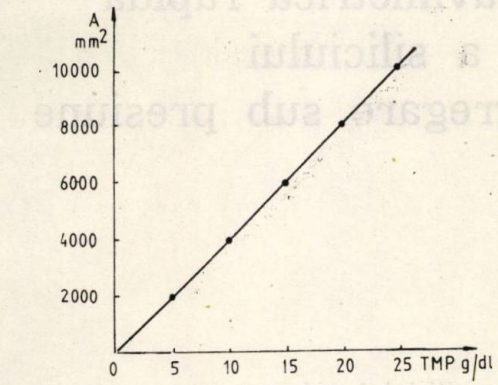


Fig. 4. Curba de etalonare a TMP prin cromatografie de gaze de înaltă presiune.

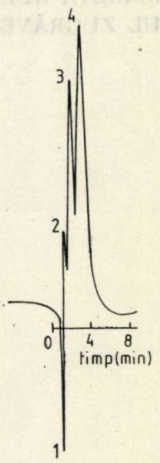


Fig. 5. Cromatograma amestecului de reacţie:
1 — solvent; *2* — aldehidă formică; *3* — hidroxid de sodiu; *4* — TMP (2 g/100 ml).

Coloana MicroPak MCH-10; Solvent acid boric 0,35 moli/l dizolvat în apă şi adus la *p*H = 7,0 cu hidroxid de sodiu 1N; presiunea = 68 atm.; debit = 1,0 ml/min.; detector Aerograph R-model 430003; sensibilitatea = 54; viteza hîrtiei = 0,25 cm/min.

N_{NaOH} — normalitatea soluţiei de hidroxid de sodiu;
M_{TMP} — masa moleculară a TMP;
V_2 — volumul soluţiei de analizat.

2. *Determinarea TMP prin cromatografie în fază gazoasă de înaltă presiune*

Curba de etalonare pentru determinarea cromatografică a TMP-ului s-a obţinut prin injectarea automată a unui volum de 10 μl soluţie TMP, avînd concentraţia cuprinsă între 1—25 g TMP/ /100 ml. Răspunsul detectorului exprimat în arie (mm^2) în funcţie de concentraţia în TMP este reprezentat în tabelul 1 şi figura 4.

Tabelul 1

CURBA DE ETALONARE A TMP

Răspuns detector, mm^2	10 067	8 070	6 003	3 987	1 990	480
TMP, g/100 ml	25	20	15	10	5	1

Datele experimentale pentru curba de etalonare au fost prelucrate statistic, prin metoda celor mai mici pătrate, obţinîndu-se ecuaţia de regresie prezentată în figura 4, avînd forma:

$$A = 401{,}269.C$$

în care, A reprezintă răspunsul detectorului exprimat în arie şi C reprezintă concentraţia TMP.

Studiindu-se influenţa aldehidei formice, aldehidei butirice, acidului formic şi a formiatului de sodiu asupra determinării TMP, se observă că răspunsul detectorului nu este influenţat semnificativ de prezenţa componenţilor din mediul de reacţie (tabelul 2). Eroarea de determinare nu depăşeşte ±3%.

Tabelul 2

INFLUENŢA COMPONENŢILOR MEDIULUI DE REACŢIE ASUPRA RĂSPUNSULUI DETECTORULUI

TMP introdus, g/100 ml, + [componenţii de reacţie	Răspuns detector	TMP găsit, g/100 ml	Eroarea, %
3,042	1197,82	2,985	−1,87
2,437	956,38	2,383	−2,21
1,828	744,52	1,855	+1,47
1,219	479,85	1,196	−1,89
0,609	273,64	0,592	−2,78

Cromatograma obţinută experimental pentru amestecul de reacţie este prezentată în figura 5.

Concluzii

S-au elaborat două metode cantitative de determinare a trimetilolpropanului: o metodă titrimetrică prin esterificare cu anhidridă ftalică, ce permite determinarea unei cantităţi minime de 0,01 g TMP/ml, cu o eroare de ± 2,5%, şi o metodă cromatografică în fază gazoasă de înaltă presiune, ce permite determinarea unei cantităţi minime de 0,01 g TMP/ml, cu o eroare de ± 3%. Componenţii mediului de reacţie (aldehida butirică, acidul formic, formiatul de sodiu) nu influenţează semnificativ răspunsul detectorului.

Bibliografie

1. CONNORS, K. A., „Reaction Mechanisms in Organic Analytical Chemistry", JOHN WILEY Sons, New York, 1973, p. 503.
2. FRITZ, J. S. şi SCHENK, G. H. Anal. Chem., 31, 1958, p. 808.
3. SIGGIA, S, „Quantitative Organic Analysis via Functional Groups", JOHN WILEY Sons, New York, 1979, p. 22.
4. MAGNUSON, J. A. şi CERRI, J. R., Anal. Chem., 38, 1960, p. 1808.
5. ROBINSON, W. T., CUNDIFF, R. H. şi MARKUNAS, P. C., Anal. Chem., 33, 1961, p. 1030.
6. VEIBEL, S., „The Identification of Organic Compounds", Gad. Publisher, Copenhagen, 1971, p. 114.
7. ELVIN, P. J. şi WARSHOWSKY, B., Anal. Chem., 19, 1974, p. 1006.
8. SIGGIA, S., HANNA, J. G. şi CULMO, R., Anal. Chem., 33, 1961, p. 900.
9. HARPER, R., SIGGIA, S. şi HANNA, J. G., Anal. Chem., 37, 1965 p. 600.
10. WARANG, C. K., MICROCHEM. J., 9, 1965, p. 408.
11. NENIŢESCU, C. D., Chimie organică, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980, ediţia a VIII-a, p. 683 şi p. 685.

Intrat în redacţie: 26.VII.1983

CORNELIU MANOLIU
ELISABETA BULAC
PAUL ZUGRĂVESCU

Metodă gravimetrică rapidă de dozare a siliciului prin dezagregare sub presiune

C.Z.:543.21:546.28

Se prezintă o metodă de dozare gravimetrică a siliciului, prin care insolubilizarea silicei se realizează sub presiune, într-o bombă de dezagregare cu pahar de teflon. Metoda prezintă avantajul că se obține, în timp scurt, o silice cristalină, ușor filtrabilă, ușor de spălat și avînd un conținut mai scăzut de impurități reținute (înglobate) în comparație cu insolubilizarea clasică prin evaporări repetate cu acid clorhidric, iar timpul de lucru se scurtează în mod substanțial. Filtratul poate fi folosit și la dozarea microelementelor, deoarece prin operația de insolubilizare sub presiune, se evită atît contaminarea probei din exterior cît și pierderi de elemente volatile.

The paper presents a method of gravimetric dozing of silica by which the silica insolubilization is performed under pressure in a disintegration bomb with teflon bowl. The advantage of the method consists in the fact that, in a very short space of time, a crystalline silica easy to filter and to wash and with a lower content of impurities than in the case of the traditional insolubilization through repeated evaporations with HCl is obtained while the working time is much shorter. The filtrate can be used to the dozing of microelements because the insolubilization under pressure avoids the contamination of the samples from the exterior and prevents the loss of volatile elements.

Описывается метод гравиметрической дозировки кремния, состоящий в осаждении кремнезема под давлением в бомбе для разложения с тефлоновым стаканом. Преимущество метода в том, что за короткое время образуется кристаллический кремнезем, легко фильтрующийся и легко моющийся, имеющий пониженное содержание примесей по сравнению с классическим осаждением повторным испарением с соляной кислотой, а продолжительность определения сокращается значительно. Фильтрат может использоваться и для определения микроэлементов, так как операцией осаждения под давлением избегаются как загрязнение пробы снаружи, так и потери легко летучих элементов.

Dozarea gravimetrică a siliciului s-a studiat foarte mult în literatura de specialitate [1, 2]. S-au elaborat serii de metode pentru diversitatea mare a probelor în care se solicită dozarea siliciului.

Cu toate acestea, metoda de bază care s-a impus folosește insolubilizarea silicei prin evaporări repetate cu un acid, de preferință acid clorhidric, după ce proba a fost dezagregată, de obicei, prin topitură alcalină, într-un creuzet de platină.

Metoda dă rezultate satisfăcătoare, dar este în primul rînd de lungă durată, întrucît, uneori, silicea trece sub formă de gel, greu de spălat și filtrat, dacă nu chiar imposibil, fiind necesară repetarea probei. Se mai pot produce și pierderi, prin trecerea parțială a silicei, sub formă coloidală. Iar filtratul, datorită cantităților uneori mari de săruri provenite din fondantul folosit, produce dificultăți la dozarea celorlalte elemente din probă, făcînd improprie soluția pentru atomizare într-un spectrofotometru cu flacără.

Acestea ar fi doar cîteva din inconvenientele mai importante ale metodei „clasice".

Metoda care se propune în lucrarea de față se bazează pe insolubilizarea silicei în mediu acid, sub presiune, într-o bombă de dezagregare, sub presiune, cu pahar de teflon [3].

Metoda prezintă un prim avantaj prin aceea că insolubilizarea silicei se realizează simultan cu dezagregarea probei de analizat.

Dezagregarea sub presiune este o metodă cunoscută și introdusă în practica analitică destul de recent [4] și prezintă o serie de avantaje incontestabile, ca: rapiditate, consum mic de reactiv, economie de energie, evitarea contaminării probei din exterior, precum și evitarea pierderilor com-

Dr. chim. CORNELIU MANOLIU și chim. ELISABETA BULAC, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.
Dr. ing. PAUL ZUGRĂVESCU, Ministerul Industriei Chimice — București.

ponenților volatili și înlocuirea, în mare măsură, a ustensilelor de platină. Metoda s-a impus destul de repede și o serie de firme [5—7] pun la dispoziția laboratoarelor dispozitive (bombe) de dezagregare sub presiune, numite și bombe de dezagregare acidă.

Nu trebuie neglijat nici faptul că, dezagregarea făcîndu-se numai cu un acid sau un amestec de doi sau mai mulți acizi, se evită introducerea în probă a fondanților, iar acizii, fiind în cantitate mică, se pot îndepărta fără dificultate.

În figura 1, este redată schema în secțiune a unei bombe de dezagregare sub presiune cu pahar de teflon, realizată de autori prin autodotare [8].

Dezagregarea sub presiune cu acizi a silicaților urmărește aducerea totală a probei în soluție, motiv pentru care se utilizează acidul fluorhidric, singur sau în amestec cu acid clorhidric, sulfuric, percloric etc.

Metoda propusă evită introducerea de acid fluorhidric și se poate aplica la probele de silicați naturali sau artificiali, care se pretează dezagregării sub presiune, cu un acid sau un amestec de doi sau mai mulți acizi, în funcție de natura probei de analizat.

De asemenea, este necesar ca proba să nu conțină fluoruri, care, reacționînd cu acizii folosiți la dezagregare, să ducă la formare de acid fluorhidric, care, evident, ar afecta silicea separată. Totodată, din practică, s-a observat că probele cu un conținut de fosfat nu se pretează la astfel de determinări rapide.

Metoda prezintă avantajul că e foarte simplă, utilizează cantități mult mai mici de acizi, în comparație cu metodele clasice, duce la obținerea unei silicii cristaline, ușor filtrabile și ușor de spălat. Mai mult, în comparație cu metoda „clasică", impuritățile înglobate în silice, prin procedeul de față, scad la circa jumătate. Acest lucru permite să se efectueze determinări rapide de control, fără să se mai apeleze la evaporarea cu acid fluorhidric.

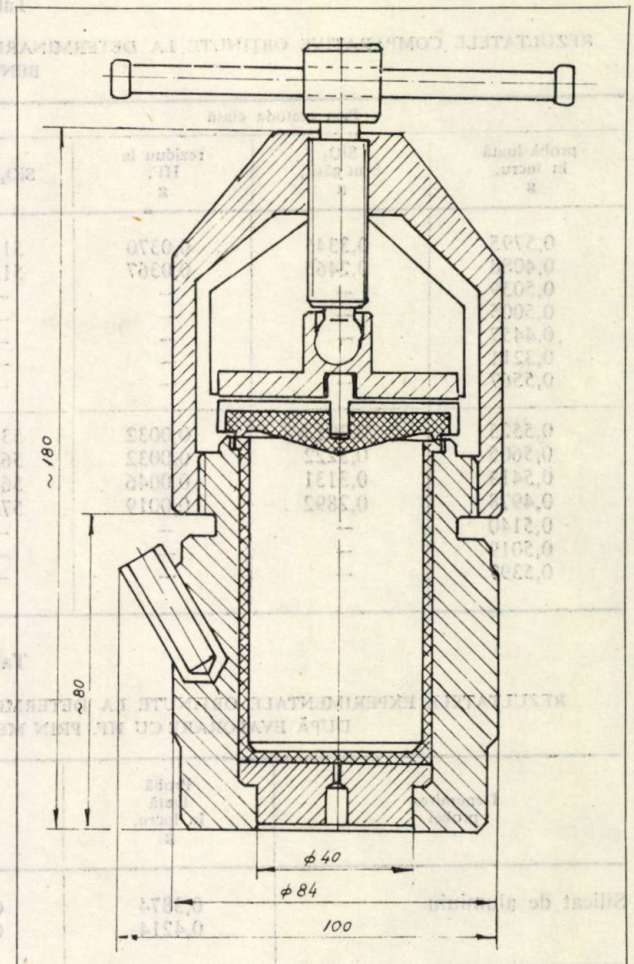


Fig. 1. Schema în secțiune a unei bombe de dezagregare sub presiune cu pahar de teflon.

Partea experimentală

Proba de analizat, uscată în prealabil la 105°C, se mojarează cît mai fin posibil, de preferință, într-un mojar de agat. Se trece într-o fiolă de cîntărire, după care se cîntărește prin diferență, în funcție de conținutul de SiO_2, între 0,3—0,8 g, cu o precizie de $\pm$0,0002 g, direct în paharul de teflon al bombei de dezagregare sub presiune. Se adaugă, apoi, în funcție de greutatea probei cîntărite 20 pînă la 50 cm^3 acid 1 : 1, care poate fi acid clorhidric, acid sulfuric, acid percloric, sau amestec din acești acizi, desigur, după natura probei de analizat.

Se închide paharul de teflon cu capacul de teflon, se introduce în locașul din vasul de metal al bombei, se acoperă cu placa metalică intermediară, se înșurubează capacul sau jugul bombei, după care se strînge șurubul central de etanșare, pînă la refuz. Se introduce în locașul anume făcut al bombei de dezagregare un termometru de laborator, de la 0—200°C, și se așează bomba pe o plită electrică de 300—500 W (se poate încălzi și pe un bec de gaz, dar, în acest caz, este necesară o supraveghere strictă a bombei, pentru a nu depăși temperatura maximă de 180°C, iar, cu timpul, fundul paharelor de teflon se deteriorează — mai repede decît în cazul unei încălziri uniforme electrice).

Se pornește încălzirea; în funcție de natura probei de analizat, se încălzește pînă la 130 — 160 $\pm$5°C (maxim 180°C), timp de 20 pînă la 60 min. Timpul se socotește din clipa atingerii temperaturii de lucru dorite sau prescrise de metodă.

După trecerea timpului necesar, se întrerupe încălzirea și se răcește bomba de dezagregare sub presiune, prin așezare pe un bloc metalic masiv (preferabil din cupru, alamă, aluminiu) pînă ce temperatura scade sub 100°C. Se îndepărtează termometrul și se poate grăbi răcirea ținînd bomba sub un jet de apă rece. Bomba se deschide numai după ce a ajuns la temperatura mediului ambiant.

După deschidere, se ridică cu grijă paharul de teflon din vasul metalic al bombei, se îndepărtează capacul de teflon, spălîndu-l cu grijă cu un jet de apă distilată deasupra paharului de teflon. După aceea, se trece cantitativ conținutul din paha-

Tabelul 1

REZULTATELE COMPARATIVE OBȚINUTE LA DETERMINAREA CONȚINUTULUI ÎN BIOXID DE SILICIU LA DOUĂ PROBE DE BENTONITĂ

Prin metoda clasă				Prin dezagregare sub presiune			
probă luată în lucru, g	SiO_2 brut găsit, g	reziduu la HF, g	SiO_2, %	SiO_2 brut găsit, g	reziduu la HF, g	SiO_2, %	R_m, %
0,5795	0,3345	0,0370	51,34	—	—	—	51,33±0,019
0,4088	0,2465	0,0367	51,32	—	—	—	
0,5039	—	—	—	0,2780	0,0084	53,50	
0,5005	—	—	—	0,2712	0,0072	52,75	
0,4457	—	—	—	0,2483	0,0071	54,12	53,018±0,35
0,3211	—	—	—	0,1747	0,0059	52,57	
0,5567	—	—	—	0,3009	0,0106	52,15	
0,5525	0,3013	0,0032	53,95	—	—	—	56,39±0,832
0,5605	0,3222	0,0032	56,91	—	—	—	
0,5413	0,3131	0,0046	56,99	—	—	—	
0,4978	0,2892	0,0019	57,71	—	—	—	
0,5140	—	—	—	0,2920	0,0026	56,30	
0,5019	—	—	—	0,2840	0,0015	56,28	56,436±0,119
0,5397	—	—	—	0,3089	0,0030	56,67	

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA DETERMINAREA SiO_2 LA DIVERSE PROBE, CU INDICAREA REZIDUULUI DUPĂ EVAPORARE CU HF, PRIN METODA DE DEZAGREGARE SUB PRESIUNE

Denumirea probei	Probă luată în lucru, g	SiO_2 brut, găsit g	Reziduu după evaporare cu HF, g	SiO_2, %	R_m, %
Silicat de aluminiu	0,3874	0,2726	0,0038	69,38	69,735±0,5
	0,4214	0,2990	0,0036	70,09	
Sită moleculară	0,6310	0,5058	0,0137	77,98	78,00±0,025
	0,6272	0,5109	0,0215	78,02	
Kieselgur	0,2088	0,1828	0,0033	85,95	85,895±0,075
	0,2364	0,2069	0,0040	85,83	
Diatomită	1,1837	0,3513	0,0045	29,29	29,31±0,068
	1,1136	0,3313	0,0047	29,33	
Catalizator Ni—Co / silicat de Al	0,2142	0,1258	0,0011	58,21	58,29±0,13
	0,2597	0,1538	0,0022	58,37	
Catalizator hidrotratare	0,5495	0,2694	0,0008	48,88	48,66±0,45
	0,4964	0,2411	0,0006	48,44	

Tabelul 3

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINAREA SiO_2 LA PROBE DE CATALIZATOR DE Ni-Cu/SiO_2 ȘI DIATOMITE, PRIN METODA DE DEZAGREGARE SUB PRESIUNE

Denumirea probei	SiO_2 găsit, %	R_m, %	Denumirea probei	SiO_2 găsit, %	R_m, %
Catalizator Ni—Cu	64,99	64,935±0,08	Catalizator Ni—Cu	81,04	81,08±0,05
	64,88			81,12	
Diatomită	86,17	86,15±0,02	Diatomită	87,95	87,96±0,01
	86,14			87,97	

Tabelul 4

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINAREA SILICIULUI PRIN DEZAGREGARE SUB PRESIUNE LA O PROBĂ DE CAOLIN

Nr. crt.	Găsit, % Si	Valoare medie	Diferențe	Diferențe²	Prelucrarea datelor
1	52,79		0,028	0,000784	
2	52,85		0,032	0,001024	
3	52,73		0,088	0,007744	$s^2 = 0,06296 : 9 = 0,0069955$
4	52,76		0,058	0,003364	
5	52,92	52,818	0,102	0,010404	$s = 0,0836394$
6	52,74		0,078	0,006084	
7	52,91		0,092	0,008464	$s_m = 0,0264491$
8	52,87		0,052	0,002704	
9	52,70		0,118	0,013924	$s_m \cdot t_{k=9;\ q=0,05} = 0,0598278$
10	52,91		0,092	0,008464	
	528,18			0,062960	$R_m = 52,818 \pm 0,0598 \pm 0,11\%$

rul de teflon într-un pahar de sticlă, spălînd de 2—3 ori cu cîte 5—6 cm³ apă distilată. Eventual, se folosesc bucățele de hîrtie de filtru, pentru ștergerea pereților paharului de teflon, dacă se constată aderențe. Amestecul de reacție cu precipitatul de silice și apele de spălare reunite, se încălzește pînă la 60°C, după care se filtrează cu grijă. Silicea reținută pe filtru se spală pînă la liber de clor, cu apă distilată, după care se împăturește filtrul, se usucă și se calcinează într-un creuzet adus, în prealabil, la pondere constantă, timp de 45 min., la 900°C. Operația se repetă pînă la pondere constantă. Dacă se efectuează o analiză tehnică de control, se poate folosi un creuzet de porțelan, sau chiar de cuarț. În cazul unei analize de precizie, se apelează la un creuzet de platină.

Reziduul de bioxid de siliciu + impurități obținut se tratează cu cîteva picături de apă distilată, se adaugă 1 cm³ acid sulfuric și 10 cm³ acid fluorhidric, după care se evaporă la sec pe o plită electrică (sau o baie de nisip), pînă la degajarea de vapori albi. Se răcește și se adaugă, din nou, 10 cm³ de acid fluorhidric, se evaporă la sec, după care se calcinează, din nou, la 900°C, pînă la pondere constantă.

Filtratul cu apele de spălare reunite poate să servească, atît la dozarea elementelor majore, cît și a microelementelor din probă.

Rezultate și discuții

În tabelul 1 sînt redate rezultatele obținute la determinarea, în paralel, a siliciului într-o probă de bentonită, prin metoda clasică și prin metoda descrisă, în care se evidențiază și cantitatea de reziduu rămasă după evaporarea cu acid fluorhidric.

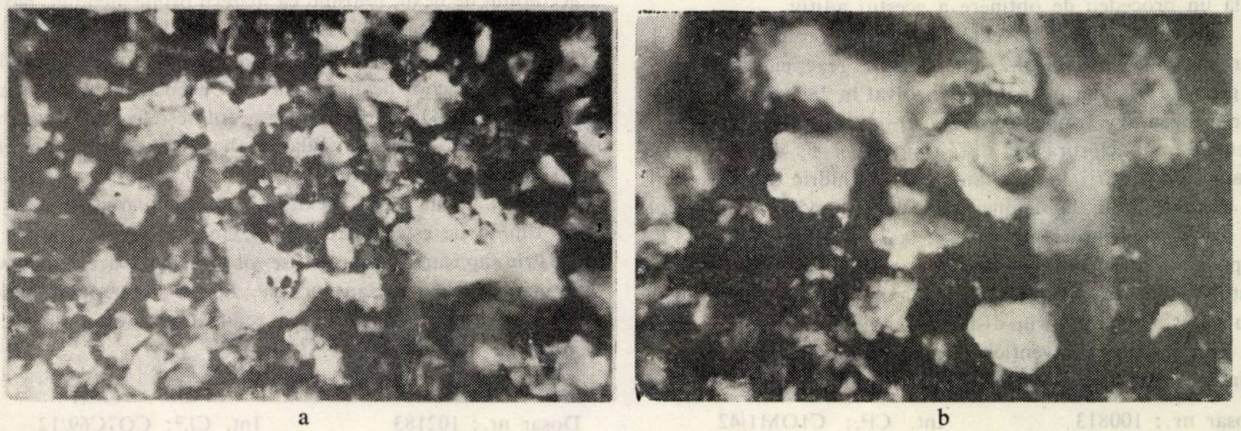
Se observă din datele tabelului 1 că reziduul după evaporare cu acid fluorhidric este mult mai mic prin metoda descrisă.

La prima probă de bentonită, conținutul de siliciu găsit prin metoda clasică este ceva mai mic; acest lucru se poate datora pierderilor de silice, care a trecut sub formă coloidală. În cea de-a doua probă se observă o concordanță foarte bună.

Tabelul 2 redă rezultatele obținute numai prin metoda descrisă la o serie de probe de catalizatori de Ni-Cu/SiO_2, Ni-Co / silicat de aluminiu, diatomită, kiselgur, site moleculare, silicat de aluminiu, în care se evidențiază și reziduul rămas.

Tabelul 3 redă rezultatele obținute la analiza diverselor probe.

Tabelul 4 redă rezultatele obținute la determinarea siliciului într-o probă de caolin. Figura 2 redă aspectul cristalelor de silice, obținute prin metoda descrisă la dezagregarea sub presiune a caolinului, observate la un microscop optic.



a b

Fig. 2. Aspectul cristalelor de silice obținute la dezagregarea sub presiune a caolinului, observate la microscop optic.

Concluzii

Prin metoda propusă, în comparație cu dozarea gravimetrică clasică, se realizează un consum de acizi de 5 pînă la 10 ori mai mic. Acest lucru, pe lîngă un efect economic, prezintă avantajul că îndepărtarea ulterioară a acizilor se face mult mai ușor, dar, în același timp, introducerea unei cantități mai mici de reactivi în proba de analizat aduce după sine o scădere considerabilă a posibilității de contaminare a probei cu reactivii folosiți, încît cu unele măsuri de precauție, filtratul poate fi folosit și la dozarea microelementelor.

Temperatura de dezagregare este foarte scăzută (120—200°C) în comparație cu 800—1100°C, cu ajutorul fondanților.

Durata dezagregării este de cel mult 1 h, în majoritatea cazurilor fiind suficiente 15—30 min., realizîndu-se insolubilizarea silicei, simultan cu dezagregarea probei, printr-o singură operație.

Operația efectuîndu-se într-un mediu închis etanș, se elimină atît contaminarea probei din exterior, cît și pierderea unor elemente volatile, reducîndu-se, în același timp, poluarea mediului înconjurător.

Se obține o silice cristalină ușor de filtrat și ușor de spălat și care înglobează mult mai puține impurități.

Bibliografie

1. VOINOVITCH, I. A., DEBRAS-GUEDON, I. și LOUVRIER, I., „L'analyse des silicates" ed. VI, Ed. Herman, Paris, 1962.
2. MACAROVICI, G. C., „Analiza chimică cantitativă anorganică", Ed. Academiei R.S.R., 1979, p. 371.
3. * * * Brevet R.S.R., nr. 78, 116, 1979.
4. MANOLIU, C. și ZUGRĂVESCU, P., Rev. Chim. (București), **26**, nr. 11. 1975, p. 959.
5. * * * „Laboratory Reactors & Pressure Vessels", Parr Instrument Company, Illinois, U.S.A.
6. * * * „Berghof Digestion System", R.F.G., Laboratory Equipment Cat. nr. 5979 B.
7. * * * „Acid Digestion Bombs" — Hans Kürner Analysentechnic Neuberg, R.F.G.
8. MANOLIU, C., BULAC, E., MĂNOIU, G. M., ZUGRĂVESCU, P., POPESCU, E. și DOINA, T., „Bombă de dezagregare sub presiune cu pahar de teflon", Inovație Nr. 258 din 10.03.1976 M.I.Ch. București

Intrat în redacție: 14.IV.1983

brevete

ADITIV ANTIOXIDANT ȘI PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA LUI

BREVET R.S.R. nr. 80184

Invenția se referă la un aditiv antioxidant pentru uleiuri lubrifiante, hidraulice și de transmisii, minerale sau sintetice și la un procedeu de obținere a acestui aditiv.

Aditivul conform invenției este mercaptohexilnaftol-1 sau mercaptohexilnaftol-2. Se supun reacției 15,5 părți în greutate hexilnaftol-1 sau -2, dizolvat în 28,5 părți în greutate benzen, la temperatura de 40—45°C, cu 4,5 părți în greutate monoclorură de sulf, timp de 2 h, după care se adaugă 34,4 părți în greutate acid clorhidric și 17,3 părți în greutate zinc, la temperatura de 40—45°C. Amestecul de reacție se menține sub agitare, la 70°C, timp de 12—13 h, după care se separă produsul de reacție, se spală cu apă distilată pînă la reacția neutră iar mercaptohexilnaftolul-1 sau -2 este separat prin distilare în vid.

Prin aplicarea invenției se obțin economii importante, prin mărirea duratei de funcționare a lubrifianților.

Dosar nr.: 100813 Int. Cl³.: C1OM1/42
Data înregistrării: 12.04.1980 Titular: Combinatul Petro-
Data publicării: 30.11.1982 chimic — Teleajen

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA ACETATULUI DE HEXIL

BREVET R.S.R. nr. 80597

Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea acetatului de hexil, folosind ca materii prime alcoolul hexilic, anhidrida acetică sau acid acetic glacial.

Prin procedeul conform invenției, acetatul de hexil se obține din alcool hexilic, anhidridă acetică tehnică sau acid acetic glacial. Drept catalizator se folosește o rășină schimbătoare de ioni puternic acidă, pe bază de copolimeri stiren-divinilbenzen, în cantitate de 1 g și 0,5 mol alcool hexilic. Raportul molar alcool hexilic/agent de etilare este de 1/1,5, iar timpul de esterificare 3,5—4,5 h.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje: — manipularea reactanților este lipsită de pericol, metoda prezintă un caracter poluant redus obținîndu-se acetat de hexil cu randament de 74—84%.

Dosar nr.: 102183 Int. Cl.³: CO7C69/12
Data înregistrării: 20.09.1980 Titular: Combinatul Petro-
Data publicării: 30.11.1982 chimic „Solventul" Timișoara

ELENA HOPÎRTEAN
EUGENIA ȘTEFĂNIGĂ

Aplicații analitice ale electrodului-membrană lichid nitrat-selectiv

C.Z.:543.257.1:631.84

În lucrare, se prezintă rezultatele obținute la determinarea potențiometrică a nitratului, prin intermediul electrodului-membrană lichid nitrat-selectiv, în probe de sol și de ape, comparativ cu cele obținute prin metoda colorimetrică. Se dă, de asemenea, metodologia de lucru în cazul probelor cu concentrație ridicată de clorură. Metoda de determinare potențiometrică a nitratului poate fi aplicată direct în laptele deproteinizat, cînd metoda colorimetrică nu se poate aplica. Metoda potențiometrică de determinare a nitratului în extracte de sol, în ape sau în lapte se caracterizează prin bună exactitate, rapiditate și simplitate.

The results obtained in the potentiometric determination of nitrate by means of the liquid membrane-electrode nitrate selective in samples of soil and waters are presented, in comparison with the results obtained by the colourimetric method. The working procedure is described in the case of samples with a high content of chloride. The method of potentiometric determination of nitrate can be directly applied to the milk without proteins, when the colourimetric method cannot be applied. The potentiometric method of determining nitrate from soil, water and milk samples is simple, very precise and rapid.

В работе излагаются результаты, полученные при потенциометрическом определении нитрата с помощью селективного мембранного электрода жидкость-нитрат в образцах почвы и воды, в сравнении с результатами, полученными колориметрическим методом. Дается также способ работы в случае образцов с повышенным содержанием хлорида. Метод потенциометрического определения нитрата может использоватся непосредственно на депротеинизированном молоке, когда колориметрический метод неприложим. Потенциометрический метод определения нитрата в экстрактах почвы, в воде или в молоке характеризуется хорошей точностью, быстротой и простотой.

Cunoașterea și determinarea conținutului de nitrat are importanță deosebită în controlul poluării, datorită efectului nociv pe care-l are un conținut ridicat de nitrat în apă sau alimente. De asemenea, cunoașterea compoziției minerale a solului precum și a conținutului de ioni din vegetale pot fi considerate ca un indiciu în ceea ce privește modul de utilizare și de asimilare a îngrășămintelor chimice. Metodele clasice de determinare a nitratului (gravimetrice, volumetrice sau fizico-chimice) sînt, în general, dificile și laborioase. În acest fel, apare justificat interesul cu care s-a urmărit realizarea electrozilor membrane nitrat-selectivi, prin intermediul cărora devine posibilă determinarea nitratului printr-o metodă simplă și rapidă. Electrozii nitrat-selectivi, realizați de diferite firme sau elaborați de specialiști, au fost folosiți la determinarea nitratului din sol [1—7], din apă [6, 8, 9], a acidului azotic în soluțiile de nitrare [10], sau a oxizilor de azot din atmosferă [11].

În prezenta lucrare se prezintă rezultatele obținute cu electrodul-membrană lichid nitrat-selectiv propriu [12], în determinarea nitratului din sol, apă și lapte, comparativ cu cele obținute prin metoda colorimetrică.

Dr. chim. ELENA HOPÎRTEAN și dr. chim. EUGENIA ȘTEFĂNIGĂ, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

Partea experimentală

1. *Metoda potențiometrică*

S-au utilizat următoarele seturi de soluții:

— soluții de $NaNO_3$, în intervalul de concentrație 10^{-1}—10^{-6} M cu forță ionică constantă (J = 0.15), realizată cu Na_2SO_4;

— soluții de $NaNO_3$, în intervalul de concentrație 10^{-1}—10^{-5} M (J = 0,1), cu conținut de Cl^- în concentrație 10^{-1} M;

— soluții de $NaNO_3$, în intervalul de concentrație 10^{-1}—10^{-5} M (J = 0,1), cu conținut de NO_2^- în concentrație 10^{-2} M.

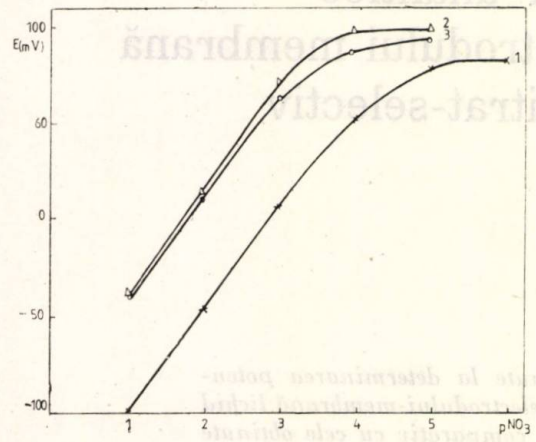


Fig. 1. Curbe de calibrare pentru azotat: *1* — $NaNO_3$, J = 0,15, Na_2SO_4; *2* — $NaNO_3$, J = 0,1, cu NaCl 10^{-1} M; *3* — $NaNO_3$, J = 0,1, cu $NaNO_3$ 10^{-2} M.

Primul set de soluții servește la stabilirea curbei de calibrare, iar celelalte două, la stabilirea selectivității electrodului în prezența clorurii și, respectiv, a nitritului.

S-au utilizat electrozii: electrodul-membrană lichid nitrat selectiv, producție proprie [12] (component electrodic activ nitrat de violet de gențiană în solvent nitrobenzen, cu suport grafit hidrofobizat); electrodul de referință de calomel saturat cu dublă joncțiune (producție proprie), a doua punte de sare a electrodului fiind Na_2SO_4 0,1 M.

Măsurătorile de potențial s-au efectuat la temperatura camerei, în condiții de neagitare, utilizînd *p*H-metrul MV 85 (precizie ± 1 mV).

2. *Metoda colorimetrică*

S-au preparat următoarele soluții: K_2SO_4 0,1 N; NaOH 12%; KNO_3, care conține 10 p.p.m., nitrat/ml; acid fenoldisulfonic.

S-a utilizat spectrofotometru Spekol. S-a lucrat la lungimea de undă 410 nm.

Rezultate și discuții

Datorită faptului că în sol, apă sau alimente, este posibilă prezența, în special, a clorurii și a nitritului alături de nitrat, s-a considerat utilă studierea comportării electrodului în prezența acestor ioni. Funcțiile electrodice obținute sînt prezentate în figura 1.

Din datele cantitative obținute, s-au calculat următorii coeficienți de selectivitate: $K_{NO_3,Cl} = [NO_3^-] / [Cl^-] = 2{,}5.10^{-2}$ și $K_{NO_3,NO_2} = [NO_3^-] / [NO_2^-] = 5.10^{-1}$.

În situațiile în care concentrația clorurii este mai mare decît cea tolerată de electrod conform valorii coeficientului de selectivitate, se pune problema îndepărtării clorurii. Acest lucru se poate realiza prin tratarea probei cu Ag_2SO_4, sau prin utilizarea unei rășini schimbătoare de cationi adusă în forma R-Ag [13]. Nitritul se poate îndepărta cu acid sulfamic [1].

De asemenea, ca etapă pregătitoare determinărilor de nitrat în sol, ape sau alimente, s-a stabilit domeniul optim de *p*H al determinărilor. În acest scop, s-au urmărit valorile de potențial în soluția de nitrat 10^{-3} M, al cărei *p*H a fost modificat între 1 și 13, prin adaos de H_2SO_4 2 M și, respectiv, NaOH 2 M, în condițiile în care efectul de diluție a fost neglijabil. S-a găsit că domeniul optim de *p*H al determinărilor este cuprins între 2,5—12.

1. *Determinarea nitratului în extract de sol*

Pregătirea extractelor de sol se face conform următoarei metodologii [14]: se cîntăresc probe de 30 g sol peste care se adaugă 90 ml K_2SO_4 0,1 N. După agitare și repaus de 24 h, se filtrează extractul. Într-o cotă parte de extract se determină nitratul, pe baza curbei de calibrare a electrodului, prin potențiometrie directă. Rezultatele obținute pentru 20 de probe de sol sînt date în tabelul 1, comparativ cu cele obținute colorimetric. Pentru determinare colorimetrică, după obținerea filtratului de extract de sol, se procedează astfel: se ia cotă parte de 20 ml filtrat, se evaporă la sec pe baia de apă, se răcește reziduul și se tratează cu 1 ml acid fenoldisulfonic. După 10 min., se adaugă 15 ml apă distilată și cîteva picături de soluție NaOH 12%, pînă la apariția colorației galbene. Se filtrează, se aduce conținutul la balon cotat de 100 ml și se colorimetrează la 410 nm. Curba de calibrare se construiește, în acest caz, luînd aceeași cantitate de extract de sol (filtrat), la care se adaugă 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 ml soluție etalon de KNO_3 care conține 0,1632 g KNO_3 în 1000 ml (10 p.p.m. NO_3^-/ml). Din tabelul 1, se constată că

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII NITRATULUI ÎN PROBE DE SOL

Nr. crt.	Rezultate obținute colorimetric			Rezultate obținute potențiometric		Eroare, %
	extincție, E	NO_3^-, p.p.m.	E, mV	*p*NO_3	NO_3^-, p.p.m.	
1	64,3	13,4	38,5	3,68	12,9	−3,73
2	57,7	20,8	29,5	3,50	19,65	−5,10
3	57,3	21,2	28,0	3,46	21,5	+1,41
4	59,2	19,2	29,5	3,50	19,65	+2,08
5	61,3	15,8	34,2	3,60	15,70	−0,63
6	62,5	15,4	34,5	3,61	15,6	+1,30
7	61,9	17,2	33,0	3,56	17,6	+2,32
8	59,6	20,4	28,7	3,49	20,7	+1,47
9	53,7	25,2	25,0	3,40	26,0	+3,17
10	57,2	21,4	28,5	3,47	20,9	−2,33
11	44,4	35,2	17,0	3,20	36,6	+3,97
12	52,0	28,2	22,5	3,35	28,7	+1,77
13	42,3	37,6	17,0	3,20	38,0	+1,06
14	44,2	35,4	16,0	3,22	36,1	+1,97
15	47,9	31,4	19,5	3,28	32,8	+4,45
16	52,3	26,7	27,0	3,45	26,4	−1,12
17	56,1	22,5	25,0	3,40	23,0	+2,22
18	52,0	27,0	24,8	3,38	26,1	−2,96
19	56,8	21,8	24,5	3,44	22,5	+3,71
20	55,3	23,4	25,0	3,40	23,0	−2,56

Tabelul 2

REZULTATELE DETERMINĂRII NITRATULUI ÎN PROBE DE APE

Proba	Concentrație Cl^- M	Conținutul de nitrat, p.p.m.			Eroare, %
		potențiometric		colorimetric	
		fără îndepărtarea clorurii	după îndepărtarea clorurii		
Apă Someșul Mic (Apahida)	2.10^{-3} M	11,0	5,52	5,44	+1,47
Apă Fizeș	$1,4.10^{-3}$	10,8	5,52	5,62	−1,77
Apă Someșul Mic (Gherla)	$1,1.10^{-3}$	15,5	6,57	6,69	−1,79

eroarea maximă înregistrată la determinarea potențiometrică a nitratului în extracte de sol, față de determinarea colorimetrică, este de 5%. Pe lîngă o bună exactitate a determinărilor potențiometrice, se mai menționează avantajul rapidității, făcîndu-se direct în filtratul de extract de sol, fără a fi necesară ducerea la sec și fără a fi necesară îndepărtarea clorurii, deoarece aceasta se găsește sub limita de precipitare cu Ag^+.

2. *Determinarea nitratului în ape*

Pentru aplicarea modului corect de lucru prin metoda potențiometrică, s-a verificat, mai întîi, conținutul de clorură al probelor. Prin titrare potențiometrică cu $AgNO_3$, utilizînd electrod indicator tip EMIS-Cl, s-au obținut rezultatele din tabelul 2. În acest caz, este necesară îndepărtarea clorurii. Pentru aceasta, s-a procedat astfel: proba de apă a fost pusă în contact cu rășina schimbătoare de ioni DOWEX, adusă în forma R—Ag. După aproximativ 10 min., s-a determinat prin potențiometrie directă nitratul în soluția de deasupra rășinii schimbătoare de ioni. În tabelul 2, sînt date, de asemenea, rezultatele obținute prin metoda colorimetrică cu acid fenoldisulfonic și prin potențiometrie directă, fără separarea clorurii, și după îndepărtarea clorurii cu rășina schimbătoare de ioni. Desigur, rezultatele sînt corecte numai pentru probele din care a fost îndepărtată clorura.

3. *Determinarea nitratului în lapte*

În acest caz, s-au utilizat probe de lapte deproteinizat, conform metodologiei recomandate pentru determinarea azotaților și azotiților din lapte [15]. În vederea aplicării metodei potențiometrice, s-a determinat, și în aceste probe, clorura, în mod similar cu cele arătate anterior, și s-au găsit valori cuprinse între 4.10^{-3}—7.10^{-3} M Cl^-. S-a îndepărtat clorura folosind rășina schimbătoare de ioni DOWEX în forma R—Ag. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 3. Tabelul 3 mai conține rezultatele evaluate conform metodologiei recomandate [15], pe baza reacției de culoare cu difenilamina. Desigur, această metodă nu duce la rezultate sigure, cantitative, cum duce metoda colorimetrică. Pentru aplicarea metodei colorimetrice ar fi necesară ducerea la sec a probei, ceea ce ar lungi mult timpul de analiză. Acesta este marele avantaj al metodei potențiometrice, care se aplică direct în soluția deproteinizată, după simpla îndepărtare a clorurii, operație care durează maximum 15 min.

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRII NITRATULUI ÎN PROBE DE LAPTE

Nr. crt.	Interval NO_3^- stabilit cu difenilamină, p.p.m.	Rezultate obținute potențiometric		
		E, mV	pNO_3	conținut NO_3, p.p.m.
1	sub 1	79,0	5,00	0,6
2	sub 1	76,0	4,89	0,8
3	1—10	64,0	4,40	2,5
4	1—10	72,5	4,72	1,2
5	1—10	66,0	4,44	2,3
6	1—10	61,5	4,32	3,1

Concluzii

S-au obținut rezultate foarte bune la determinarea nitratului în extracte de sol, fără îndepărtarea clorurii, comparativ cu metoda colorimetrică, care este mult mai laborioasă, costisitoare și de lungă durată. În cazul determinării nitratului în ape cu conținut ridicat de clorură sau în lapte după deproteinizare, timpul de determinare potențiometrică se lungește cu aproximativ 15 min., timp necesar îndepărtării clorurii, prin schimb ionic, dar metoda rămîne foarte avantajoasă față de cea colorimetrică în privința simplității și a duratei. De altfel, în probe cu conținut ridicat de clorură, aceasta se poate îndepărta și prin adaos de Ag_2SO_4, ceea ce, practic, nu lungește timpul de analiză, determinarea putîndu-se face în soluția limpede aflată deasupra precipitatului de AgCl. Deci, electrodul-membrană lichid nitrat—selectiv oferă o metodă rapidă, simplă, de determinare a nitratului în sol, ape și lapte.

Bibliografie

1. MIHHAM, P. J., AWAD, A. S. și PAUL, R. E., Bull. J. H. Analyst, 95, 1970, p. 751.
2. BOURGET, S. J., Can. Soil Sci., 48, 1968, p. 369.
3. MAHENDROPPA, M. K., Soil Sci., 108, 1969, p. 132.
4. OIEN A. și SELMER-OLSEN, A. R., Analyst 94, 1969, p. 888.
5. MACK, A. R. și SANDERSON, R. B., Canad. J. Soil Sci., 51, 1971, p. 95.
6. MAZOYER, R și AGINS, I., Ann. Agron., 23, 1972, p. 673.
7. BAKER, A. V., PECK, N. H. și MACDONALD G. E., Agron. J., 63, 1971, p. 126.
8. KEENEY, D. R., BYRNES, B. H. și GENSON, J. J., Analyst, 95, 1970, p. 383.
9. LANGMUIR, D. și JACOBSON, R. L., Environ. Sci. Technol., 4, 1970, p. 834.
10. YASUMORI, Y. și TATSUTA, T., Bunseki Kagaku, 22, 1973, nr. 2.
11. KNEBONE, N. B. și FREISER, H., Analyt. Chem., 45, 1973, p. 3.
12. HOPÎRTEAN, E., ȘTEFĂNIGĂ, E. și LITEANU, C., Chem. Analityczna, 21, 1976, p. 867.
13. PAUL, J. L. și CARLSON, R. M., J. Agn. Food. Chem., 16, 1968, p. 766.
14. * * *, „Metodologia analizei agrochimice a solurilor", Acad. St. Agricole și Silvice, București, 1976, p. 37.
15. * * *, „Instrucțiuni de determinare a nitraților și nitriților din lapte", Laboratorul Central pentru Controlul Alimentelor de Origine Animală și a Furajelor, București, 1976.

Intrat în redacție: 13.VII.1983

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Etilena din gaze naturale lichefiate (I)

Pînă la mijlocul deceniului trecut, cînd consumul de benzină auto și de etilenă erau, pe plan mondial, în plină creștere, majoritatea experților apreciau că, în viitorii ani, producția de etilenă va trebui orientată pe linia folosirii unor fracțiuni mai grele ca materie primă, situație în care, condițiile de cracare deveneau din ce în ce mai severe, iar investițiile necesare realizării noilor pirolize, din ce în ce mai costisitoare. În paralel, în mod inerent, consumul de energie necesar obținerii etilenei a crescut, cu cît fracțiunile folosite ca materii prime la piroliză erau mai grele.

Creșterea prețului țițeiului, în special în a doua jumătate a deceniului trecut, a determinat rafinăriile să obțină cît mai multă benzină pe tona de țiței prelucrat, cu atît mai mult cu cît se crease o neconcordanță între producția de fracțiuni grele și consumul acestora, din ce în ce mai redus, așa încît rafinăriile s-au preocupat de valorificarea acestora, pe linia benzinei.

În paralel cu aceste tendințe, se remarcă și faptul că, în numeroase țări ce dispun de zăcăminte mari de gaze naturale și de sondă, s-au construit instalații de lichefiere a gazelor, gazele naturale lichefiate tinzînd să devină un produs cu o pondere din ce în ce mai mare în comerțul internațional de hidrocarburi.

După unele estimări recente, producția mondială de gaze naturale lichefiate va atinge, în anul 1985, 26 mil. t, din care etanul va reprezenta 8 mil. t, propanul 9 mil. t, butanul 5 mil. t și fracțiunile superioare, 4 mil. t.

Compania nord-americană Brown a început, încă din anul 1976, cercetări privind optimizarea producției de etilenă din gaze naturale lichefiate, din care se desprinde, în principal, concluzia că obținerea etilenei din aceste materii prime prezintă importante avantaje, atît din punctul de vedere al costului și al consumului de energie, cît și din punctul de vedere al investiției specifice.

Conform studiilor făcute, evoluția capacităților mondiale de etilenă în mil. t/an va fi cea prezentată în tabelul 1.

Trebuie subliniat faptul că, pînă în prezent, capacitățile de producție existente în țările dezvoltate, dar lipsite de resurse proprii de materii prime, nu au fost utilizate decît în proporție de 65—70% din capacitate, ca urmare a crizei economice mondiale. În această situație se găsesc, în principal, țările vest-europene, Japonia și S.U.A. Cu toate acestea, pe baza proiectelor anunțate, se prevede că, în perioada 1981—1986, capacitatea mondială de producție a etilenei va crește, în medie, anual cu 2,9%, ca urmare a apariției unor noi producători importanți, ce dispun de resurse proprii și ieftine de materii prime. Cea mai importantă creștere se va realiza în țările din Orientul Mijlociu (circa 40% anual).

Folosind ca materie primă etanul, Kuweitul va pune în funcțiune în această perioadă o instalație de piroliză, cu o capacitate de producție de 350 000 t/an, la Shuaiba, iar Arabia Saudită, folosind aceleași materii prime, va pune în funcțiune trei instalații de piroliză, și anume, una de 500 000 t/an etilenă, la Al Jubail, una de 450 000 t/an etilenă, la Sambu, și alta de 650 000 t/an etilenă, la Al Jubail.

În Canada, creșterea producției de etilenă se datorează, în principal, punerii în funcțiune, în acest an, a unei instalații de piroliză de 680 000 t/an etilenă pe etan.

În Africa, creșterea capacităților de producție a etilenei se realizează, în principal, în Algeria, Libia și Senegal, tot pe gaze naturale. În Mexic, se pune în funcțiune o nouă instalație, cu o capacitate de producție de 500 000 t/an, iar în America de Sud, se construiesc noi instalații, în Argentina și Brazilia. În perioada 1986—1990, prognozele cu privire la indicele mediu anual de creștere a capacităților de producție a etilenei, pe plan mondial, sînt mai optimiste, dar datele de care se dispune prezintă o certitudine mai redusă. Chiar în ipoteza în care indicele mediu anual de creștere prevăzut (7,7%) se va confirma, el va fi sub 11%, cît a fost indicele mediu anual de creștere a capacităților de producție a etilenei pe plan mondial, în deceniul '60 și în primii ani ai deceniului '70. Consumul mondial de etilenă, în mil. t/an, în principalele țări capitaliste a evoluat după cum se arată în tabelul 2.

Din examinarea acestor date, rezultă că, în perioada 1979—1981, consumul de etilenă a cunoscut scăderi importante, în Japonia, Europa de Vest și în S.U.A., consumurile optimiste pentru anul 1986 pentru Japonia și țările vest-europene neatingînd pe cele realizate în 1979. În țările mai puțin dezvoltate, însă, indicele mediu anual de creștere a consumului este mai ridicat.

Utilizările etilenei în anul 1980, în procente din consumul total în principalele trei zone consumatoare din țările capitaliste, sînt redate în tabelul 3.

Înainte de a se trece la o analiză a materiilor prime utilizate la fabricarea etilenei, trebuie menționate randamentele obținute la cracarea diferitelor materii prime, prin procedeul Brown, așa cum rezultă din tabelul 4.

Tabelul 1

	Creșterea anuală, %				
	1981	1986	1990	1981—86	1986—90
Canada	1,5	2,5	5,6	10,8	22,3
Mexic	0,9	1,4	2,4	9,2	14,4
S.U.A.	18,6	18,2	24,4	0,4	8,0
America de Sud	1,5	2,7	3,0	12,5	2,7
Europa de Vest					
— Piața Comună	14,3	13,9	15,0	—0,6	1,9
— alte țări	2,5	2,5	2,7	0	1,9
Europa de Răsărit	5,1	6,0	8,3	3,3	8,5
Orientul Mijlociu	0,5	2,8	5,2	41,1	16,7
Japonia	6,0	6,1	6,3	0,3	0,8
Extremul Orient	2,1	4,2	5,9	14,9	18,9
Australia	0,3	0,5	2,2	10,8	44,8
Africa	0,4	1,3	2,0	26,6	11,4
Total	53,7	62,1	83,4	2,9	7,7

Tabelul 2

	Indicele mediu anual de creștere, %					
	1979	1980	1981	Prevederi 1986	1979—1981	1981—1986
Canada	0,96	1,15	1,23	2,8	13,2	17,9
Mexic	0,28	0,31	0,39	0,9	18,0	18,2
S.U.A.	13,67	12,46	12,61	15,1	—4,0	3,7
America de Sud	0,79	0,99	0,95	1,6	9,7	11,0
Europa de Vest	10,69	9,57	8,89	10,5	—8,8	3,4
Japonia	4,78	4,17	3,70	4,7	—12,0	4,9
Australia	0,28	0,29	0,32	0,4	6,9	4,6

Tabelul 3

	S.U.A.	Piața comună	Japonia
Polietilenă de joasă densitate	28	37	29
Polietilenă înaltă densitate	17	16	17
Oxid de etilenă	18	12	12
Dicloretilenă	14	17	17
Etilbenzen	8	8	8
Etanol și acetaldehidă	5	6	8
Alte utilizări	10	4	9

care asigură, odată cu etilena, și obținerea propilenei, materie primă, de asemenea, importantă în industria petrochimică. Din tabelul 4, rezultă că, cu cît hidrocarburile supuse cracării sînt mai mari, cu atît randamentele în etilenă și în propilenă sînt mai mici, instalațiile mai complexe și consumurile energetice mai mari.

Astfel, dacă se ia ca etalon investiția specifică pe tona de etilenă din etan (100), investiția specifică pe tona de etilenă folosind un amestec de 70% etan și 30% propan este de 108, cea în care se folosește ca materie primă propanul 121, cea în care se folosește butanul 118, iar cea în care se folosește benzina ușoară este de 134.

La sfîrșiul anului 1981, cînd producția de gaze naturale și de sondă lichefiate nu a cunoscut încă dezvoltarea actuală, două treimi din producția mondială de etilenă se realizau

Tabelul 4

Randamente, %	Materii prime					
	etan	propan	*n*-butan	benzină ușoară	benzină	motorină de distilare atmosferică
Etilenă	81,0	43,0	41,5	37,7	33,9	24,7
Propilenă	—	15,8	17,0	18,1	14,6	12,1
Gaze bogate în hidrogen	14,2	—	—	—	—	—
Gaze bogate în metan	—	29,1	23,0	17,9	16,5	11,7
Butan	—	4,6	10,4	7,8	9,1	8,4
C 5+	4,7	—	—	—	—	—
Gazolină	—	6,8	7,1	17,5	22,1	26,6
Combustibil lichid	0,1	0,7	1,0	1,0	3,8	16,5

Tabelul 5

	Gaze naturale lichefiate	Benzină	Motorină
Canada	47	43	10
Mexic	100	0	0
S.U.A.	61	29	10
America de Sud	36	55	9
Europa de Vest	4	80	16
Europa de Răsărit	12	78	10
Orientul Mijlociu	72	28	0
Japonia	10	90	0
Orientul Extrem	22	72	6
Australia	42	34	24
Africa	27	35	38
Total mondial	31	58	11

Tabelul 6

Materia primă	Reduceri de consumuri energetice, %
Etan	27
70% etan +30% propan	20
Propan	22
Butan	48
Benzină ușoară	38

Este cunoscut faptul că sursa ideală de etilenă o constituie etanul, la care randamentul în etilenă este de 81%, dar, practic, se recurge la gaze naturale sau de sondă lichefiate, prin cracarea hidrocarburilor lichide și numai o treime, prin cracarea hidrocarburilor gazoase (etan, propan sau butan). La sfîrșitul anului 1981, producția mondială de etilenă, repartizată pe resurse de materii prime și exprimată în% era cea prezentată în tabelul 5.

Această structură, în prezent, suferă modificări importante. Astfel, în Canada, în anul 1986, 56% din etilena produsă va rezulta prin piroliza gazelor, iar în Orientul Mijlociu, ponderea

hidrocarburilor gazoase în producția de etilenă va spori, de la 72 la 83%. În Mexic, utilizarea gazelor la obținerea etilenei se menține, în continuare, ca unica sursă de materie primă, și în cadrul noilor capacități de producție.

Ca urmare a acestei noi orientări în producția de etilenă, de la piroliza hidrocarburilor lichide la piroliza hidrocarburilor gazoase, la sfîrșitul actualului deceniu se apreciază că ponderea acestora din urmă în producția mondială de etilenă va spori, de la 31%, în 1981, la peste 40%.

În structura costurilor etilenei, materiile prime au, în prezent, o pondere de 70—80% față de 30—40%, cu un deceniu în urmă. În această nouă situație, gazele naturale ieftine din Orientul Mijlociu, Canada și Mexic vor permite exportul de etilenă și derivați ai acesteia, în condiții avantajoase, în S.U.A., Europa de Vest și Japonia, unde etilena din hidrocarburi lichide, obținute, la rîndul lor, din țițeiuri importate, va deveni necompetitivă.

În prezent, în Arabia Saudită, etanul destinat fabricării etilenei costă o cincime pînă la o optime din costul celui din S.U.A Fenomenul de deplasare a industriei petrochimice din țările industrializate, lipsite de resurse proprii, spre cele în curs de industrializare, dar dotate cu materii prime ieftine, a început să se observe.

Astfel, în paralel cu noile capacități de piroliză, ce se instalează în țările Orientului Mijlociu, o serie de companii au început să închidă instalațiile de piroliză din Europa de Vest și din S.U.A., datorită nerentabilității acestora. Astfel, compania Gulf Oil, și-a închis instalațiile petrochimice din vestul Europei, iar compania Exxon și-a închis instalația de etilenă de la Baton Rouge cu o capacitate de producție de 220 000 t/an. Compania Dow și-a închis instalațiile de etilenă din Scoția, Alaska și Australia, iar în anii care urmează în aceste zone vor fi dezafectate, în continuare, alte instalații, așa încît se apreciază că, la sfîrșitul acestui deceniu, ponderea producției de etilenă a țărilor vest-europene, S.U.A., și Japonia va atinge 59% din producția mondială, față de 77% cît dețineau aceste țări, la sfîrșitul anului 1981.

Această conjunctură ridică probleme foarte serioase și celorlalți deținători de instalații de piroliză, care încearcă să rentabilizeze și să facă competitive instalațiile pe care le dețin și care au funcționat pînă acum cu fracțiuni lichide mijlocii și grele. Pe această linie, tot mai multe companii au trecut la modificarea instalațiilor de piroliză existente, profilate pe cracarea hidrocarburilor lichide, în sensul adaptării lor pentru cracarea gazelor naturale lichefiate. Astfel, compania Union Carbide a cheltuit la instalația de piroliză din Puerto Rico 28 mil.$, pentru a o putea aduce în situația de a funcționa și pe gaze naturale lichefiate, extinzînd, astfel, gradul de flexibilitate a instalației. Compania Exxon a luat măsuri similare la o parte din instalațiile de piroliză pe care le deține.

În paralel cu aceste modificări, instalațiile de piroliză sînt supuse optimizării și din punct de vedere energetic, iar cele încă neechipate cu computere, care să asigure condiții optime de operare în timpul funcționării, au început să fie echipate cu astfel de echipamente.

Problema optimizării instalațiilor de piroliză din punct de vedere energetic prezintă, în conjunctura actuală, un interes cu totul deosebit, nu numai datorită crizei mondiale de resurse energetice, ci și faptului că, pe piața capitalistă, în timp ce indicele mediu anual de creștere a prețurilor în sectorul de investiții este apreciat a atinge, pînă în anul 1990, circa 10%, indicele mediu de creștere a prețului resurselor energetice este apreciat, în aceeași perioadă, la 18—20% anual, situație care impune cu acuitate accelerarea măsurilor de reducere a consumurilor energetice în producția de etilenă. Specialiștii companiei Brown susțin că, în urma cercetărilor și a experimentărilor efectuate la sfîrșitul anului 1982, în instalațiile de piroliză optimizate s-au realizat reducerile de consumuri de energie, în comparație cu consumurile realizate în instalațiile proiectate pînă în anul 1979, în funcție de materia primă folosită la piroliză, prezentate în tabelul 6.

Aceste reduceri, ce se reflectă direct în costul etilenei, pledează, alături de celelalte avantaje pe care le conferă utilizarea hidrocarburilor inferioare la piroliză, pentru extinderea utilizării gazelor naturale și de sondă lichefiate în producția de etilenă.

În Europa de Vest și Japonia, companiile deținătoare de instalații de piroliză care au inițiat astfel de acțiuni, au încheiat, în paralel, contracte de achiziționare pe termen lung, pentru asigurarea aprovizionării instalațiilor cu gaze naturale sau de sondă lichefiate, din țările ce dispun de aceste resurse.

Unele companii multinaționale au încheiat contracte de colaborare cu țările deținătoare de materii prime ieftine, pentru realizarea, în comun, pe teritoriul acestora, a unor noi instalații de piroliză. În această situație se află companiile Shell și Mobil, care au contractat cu întreprinderea de stat din Arabia Saudită, Sabic, realizarea în comun a două instalații de piroliză (una de 450 000 t/an etilenă și cealaltă de 650 000 t/an etilenă), iar compania Exxon a contractat cu întreprinderea indoneziană de stat Petromina realizarea unei instalații de 350 000 t/an etilenă, tot pe etan, raportul de participare a celor două companii fiind de 60 la 40.

Pentru menținerea prețurilor la nivelul actual, într-o serie de țări capitaliste s-au luat o serie de măsuri protecționiste. Astfel, în Japonia, cele 12 principale companii producătoare de etilenă au hotărît menținerea indicelui de utilizare a instalațiilor de piroliză la 56%, în primul semestru al acestui an. Măsuri similare au fost luate și în țările vest-europene. Datorită investițiilor relativ mari pe care le implică realizarea instalațiilor de piroliză, precum și cele legate de separarea și prelucrarea, în continuare, a produselor rezultate din proces, pe plan mondial, numărul companiilor producătoare este relativ restrîns, în multe țări, instalațiile de piroliză aparținînd unor întreprinderi de stat.

Ca urmare a acestei particularități, din capacitatea mondială de producție existentă la începutul anului 1981, 28% reprezintă instalații aparținînd proprietăți de stat (această pondere urmînd o netă tendință de creștere, în viitorul apropiat) restul de 72% fiind repartizat pe companii multinaționale, după cum reiese:

Shell, 6%
Exxon, 6%
Dow, 6%
Union Carbide, 5%
British Petroleum, 3%
Philips, 2%
Arco, 2%
ICI, 2%
BASF, 2%

Numărul relativ restrîns de producători facilitează reprofilarea producției de etilenă pe gaze lichefiate, din considerentele economice prezentate.

Hydroc. Proc. 11/1983

M.L.

Probleme actuale în domeniul investițiilor în industria de prelucrare a hidrocarburilor

În anul acesta, conform unor estimări recente, volumul investițiilor în industria de prelucrare a hidrocarburilor, care cuprinde industria de prelucrare a țițeiului, industria petrochimică, industria de prelucrare a gazelor și industria de combustibili sintetici, nu va depăși 22 mrd. dolari, pe plan mondial, repartizate pe subramuri, după cum urmează:

— rafinării de țiței, 11 mrd. $
— industria petrochimică, 6,7 mrd. $.
— industria de prelucrare a gazelor, 2,5 mrd. $
— industria combustibililor sintetici, 1,8 mrd. $

În comparație cu volumul investițiilor pe plan mondial, în aceste subramuri, în anii trecuți, cel estimat pentru anul 1984 se situează la un nivel mai redus. Trebuie subliniat faptul că, în prezent, industria de prelucrare a hidrocarburilor furnizează omenirii peste 90% din necesarul de energie sub formă de resurse energetice (combustibili, căldură etc.)

și că, pentru prelucrarea acestora la condițiile de calitate solicitate de consumatori, ea însăși consumă energie, așa încît principala caracteristică a proiectelor de investiții din acest an este reducerea consumurilor proprii de energie.
În medie, o rafinărie de țiței integrată consumă o cantitate de energie echivalentă cu 10% din conținutul energetic al întregii cantități de țiței supusă prelucrării. Această cantitate diferă, desigur, în funcție de calitatea țițeiului supus prelucrării, de gama de produse obținute și de calitatea impusă acestora. Astfel, produsele petrochimice și uleiurile consumă cantități mai mari de energie decît fracțiunile ușoare, rezultate din distilarea primară.
Întrucît prețul ridicat al combustibililor lichizi a dus la o reducere a consumului acestora de către beneficiari, rafinăriile trebuie să le asigure o funcționare mai eficientă, fenomen ce se observă și în structura investițiilor din acest an.
Întrucît, în ultimii ani, economia mondială s-a caracterizat prin cea mai puternică recesiune de la al doilea război mondial, consumul de combustibili lichizi a scăzut și va continua să scadă și în anul acesta, cu excepția benzinei, care marchează o ușoară tendință de creștere, în țările industrializate. Tot în anul acesta, se așteaptă și o ușoară redresare în consumul de polimeri, a căror producție a cunoscut scăderi dramatice, în ultimii 2—3 ani.
Începînd din anul 1978, de cînd a început să scadă consumul de produse petroliere în țările puternic industrializate, s-au închis, pe plan mondial, numeroase rafinării, a căror eficiență a fost și înainte foarte redusă, în paralel cu scăderea producției de țiței si de gaze condensate. În anul 1982, producția mondială a acestora a atins o medie de 53,2 mil. barili/zi, din care țările membre OPEC au produs, în medie, 18,7 mil. barili/zi, respectiv, cu 17,2% mai puțin decît în anul 1981. În această situație, anul 1982 a constituit, pentru țările membre OPEC, primul an, după 1968, în care producția de țiței a acestora a scăzut sub 19 mil. barili/zi și, în același timp, primul an în care acesta s-a situat sub nivelul producției de țiței a celorlalte țări capitaliste nemembre OPEC, ale căror nivel de producție a fost de 19,8 mil. barili/zi, cu 4,8% mai mare decît în anul 1981.
Anul 1982 a constituit, însă, pentru țările socialiste, un record față de anii anteriori, producția acestora crescînd cu 0,7%, față de 1981, nivelul atins de acesta fiind de 14,7 mil. barili/zi. Din datele prezentate, rezultă o tendință de restructurare a poziției pe care o ocupă principalele grupe de țări producătoare de țiței, în ceea ce privește ponderea acestora în producția mondială. În paralel cu această tendință, se observă și tendința restrîngerii importului de țiței în principalele țări industrializate. Astfel, importul de țiței al S.U.A. a atins, în anul 1982, 3,9 mil. barili/zi, cu 20% mai puțin decît în anul 1981 și cu 61% mai puțin decît în anul de vîrf 1977.
Aceasta a fost conjunctura care a determinat țările membre OPEC să reducă prețul țițeiului, în medie, cu 5 $/barilă.
În aceste condiții, în care se urmărește reducerea cantităților de țiței prelucrate, în paralel cu creșterea gradului de prelucrare, rafinăriile din majoritatea țărilor industrializate au un indice mediu de utilizare a capacităților de prelucrare primară de sub 74%, în timp ce la instalațiile de cracare ale acestora, indicele de utilizare a capacităților depășește 90%. Țițeiurile supuse prelucrării conțin din ce în ce mai puține produse albe și din ce în ce mai mult sulf, iar, în ipoteza creșterii cantităților de țiței supuse prelucrării, situația aceasta se va înrăutăți.
Din aceste motive, o serie de rafinării, care nu dispun de capacități de producție suficiente pentru prelucrarea fracțiunilor grele (în principal instalații de cracare catalitică), nu pot funcționa în condiții eficiente și, dacă completarea lor cu noi instalații nu prezintă nici ea eficiență, ele vor fi dezafectate.
În aceste condiții, investițiile ce se fac în acest an pentru noile rafinării prevăd echiparea acestora cu utilaje confecționate din materiale rezistente la coroziune și dotarea lor cu instalații apte să prelucreze cantități tot mai mari de fracțiuni grele, ceea ce duce, inerent, la o importantă creștere a investițiilor și, în mod indirect, la o creștere corespunzătoare a costurilor produselor realizate.

După cum s-a menționat, singurul produs al rafinăriilor care manifestă o tendință de creștere a consumului este benzina și, în principal, cea lipsită de tetraetilplumb. În anul 1982, structura benzinelor distribuite în S.U.A. a fost următoarea:
— 46,8% benzină tip regular, cu adaos de plumb;
— 40,6% benzină tip regular, fără adaos de plumb;
— 11,6% benzină tip premium, fără adaos de plumb;
— 1,0% benzină tip premium, cu adaos de plumb.
În Europa de Vest, conținutul în tetraetilplumb al benzinei se va reduce la 0,15 g/l, începînd din anul 1986, iar, pînă în anul 1990, se va reduce complet.
Acestea sînt perspectivele pe baza cărora trebuie profilate rafinăriile. În ceea ce privește metanolul, acesta nu se întrevede a fi utilizat decît drept cosolvent, în proporție maximă de 10%, iar în ceea ce privește etanolul provenit din biomasă, costul acestuia este de 2,8 ori mai mare, în echivalent energetic, decît al benzinei, așa încît se apreciază că, pînă la sfîrșitul acestui secol, tot benzina rămîne principalul combustibil pentru automobile.
Tendințele de utilizare a benzinelor sintetice, pornind de la metanol, sînt limitate, singura instalație din lume folosind procedeul MTG fiind în curs de construcție, în Noua Zeelandă, la o capacitate de producție de 14 000 barili/zi, datorită importantelor resurse de gaze naturale de care dispune această țară.
În ceea ce privește industria petrochimică, ea trece, în prezent, printr-o amplă acțiune de restructurare și deplasare spre țările ce dispun de importante zăcăminte de materii prime. Conform unui studiu întocmit de Comisia Comerțului Internațional din S.U.A. (ITC), rezultă că această țară va deveni, în anul 1990, un important importator de etilenă și de amoniac. În această situație, se va afla și Japonia. În tabelul 1 se indică în mii t/an, balanțele comerciale ale etilenei, în anii 1980 și 1990, conform datelor publicate de ITC.

Tabelul 1

	1980	1990
S.U.A.	1 380	—1280
Canada	215	1 815
Mexic	—264	185
Alte țări din America Latină	320	—640
Europa de Vest	800	1480
Japonia	275	—352
Orientul Mijlociu	375	1 245
Africa	—195	365

Din examinarea datelor prezentate, rezultă că principalii exportatori de etilenă și derivați ai acesteia vor deveni, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, Canada, Orientul Mijlociu și țările nord-africane.
În aceste condiții, investițiile din industria petrochimică se orientează pe instalații ce dispun de procedee mai eficiente, cu o flexibilitate mai mare, în ceea ce privește materiile prime, cu o productivitate mai mare și cu consumuri energetice și de materii prime mai mici.
În acest domeniu, se desfășoară o amplă activitate de cercetare, în vederea găsirii unor noi catalizatori, care să ofere randamente mai mari și, deci, costuri mai mici, chiar și în instalațiile existente.
În general, se tinde spre integrarea pe platforme comune a industriei petrochimice cu cea a rafinăriilor, pentru valorificarea superioară a utilităților și a subproduselor și pentru o flexibilitate mai mare a funcționării acestora cu materii prime diferite, în funcție de conjunctură, în mod deosebit, la fabricarea olefinelor.
Astfel, fracțiunile grele rezultate de la rafinării și lipsite de o piață de desfacere, prin hidrogenare, pot constitui o bază de materii prime pentru obținerea olefinelor, dacă instala-

țiile de piroliză sînt suficient de flexibile pentru a le putea prelucra. În compensație, instalațiile de piroliză pot livra rafinăriilor importante cantități de hidrogen de mare puritate, pentru procesele de hidrotratare, precum și o serie de subproduse valoroase, ca hidrocarburi aromatice, fracțiuni C4 etc. În ceea ce privește etilena, aceasta constituie produsul petrochimic cu cea mai mare pondere. Deși consumul de etilenă a scăzut, în ultimii ani, fapt ce a generat o decalare a investițiilor anunțate, majoritatea experților apreciază, în prezent, că pînă la sfîrșitul acestui deceniu, consumul va crește, în medie, cu 3—4% anual, fapt ce va genera o reluare a proiectelor de investiții amînate, dar în noi condiții, întrucît, în prezent, baza de materii prime pentru obținerea acesteia s-a lărgit considerabil. Noile instalații vor fi astfel echipate, încît să asigure utilizarea de materii prime cît mai ieftine, precum și sensibile reduceri de consumuri energetice.

Producția de polimeri care a cunoscut, de asemenea, reduceri substanțiale, în ultimii ani, se apreciază că va cunoaște un indice mediu anual de creștere de 3,8%, în S.U.A., de 1,5%, în Europa de Vest, și de 2,5%, în Japonia, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, fără să atingă, în unele cazuri, utilizarea integrală a capacităților de producție existente.

În ceea ce privește amoniacul, cu toată recesiunea suferită în ultimii 2—3 ani, se apreciază că consumul va crește, pentru acoperirea nevoilor agriculturii, pînă în anul 1992, fiind necesare, pe plan mondial, încă 180 de noi instalații, care să le înlocuiască pe cele existente, devenite ineficiente, și să aducă noi sporuri de producție, care să echilibreze necesitățile de consum.

Industria de prelucrare a gazelor va cunoaște un ritm de dezvoltare mai susținut decît industria prelucrării țițeiului, gazele naturale lichefiate devenind o materie primă tot mai solicitată în industria petrochimică, pentru obținerea olefinelor. Sulful recuperat de la purificarea gazelor va fi utilizat, cu precădere, în industria de îngrășăminte fosfatice, iar bioxidul de carbon separat ca subprodus, prin purificarea gazelor din anumite procese, va fi utilizat pentru creșterea gradului de recuperare a țițeiului, din unele zăcăminte.

Scăderea prețului țițeiului, în anul 1983, a decalat realizarea unor ample proiecte de obținere de combustibili sintetici din cărbuni, ca urmare a faptului că acestea au devenit ineficiente. În prezent, pe plan mondial, există în diferite faze de realizare (proiectare sau realizare), 49 de instalații pentru obținerea de combustibili sintetici. În funcțiune, tot pe plan mondial, se află, însă, numai 6 instalații, și anume, 3 în Africa de Sud, 2 în Canada și 1 în Brazilia, producția totală a acestora atingînd circa 300 000 barili combustibili sintetici lichizi pe zi. Investițiile necesare unor astfel de instalații sînt foarte mari, cu o durată, de asemenea, mare de realizare, eficiența lor fiind veșnic condiționată de prețul țițeiului. Ca urmare, perspectivele extinderii fabricației de combustibili lichizi sintetici din cărbuni sînt foarte limitate, reducerea consumului mondial și în cadrul unor state realizîndu-se mult mai ieftin și mai operativ, prin înlocuirea hidrocarburilor lichide cu cărbuni, la obținerea energiei electrice și termice, disponibilizîndu-se, astfel, pe această cale, importante cantități de țiței, necesare obținerii de combustibili lichizi.

În anul acesta, în afara creșterii prețurilor la obiectivele de investiții noi, generată de o serie de factori (creșterea generală a prețurilor, înlocuirea unor oțeluri uzuale cu oțeluri speciale sau alte materiale inoxidabile, creșterea flexibilității instalațiilor, creșterea gradului de automatizare a acestora, pentru optimizarea proceselor etc.) trebuie remarcată și o creștere importantă a cheltuielilor de întreținere, în industria de prelucrare a hidrocarburilor, care va influența inerent creșterea costurilor de fabricație.

Acest fenomen, cu care este confruntată industria de prelucrare a hidrocarburilor, pe plan mondial, se datorește necesităților de înlocuire a unor utilaje cu consumuri mari de utilități, sau care asigură randamente mici de transformare, cu altele mai perfecționate, sau mai flexibile.

Această situație impusă de conjunctura nefavorabilă prin care trece industria de prelucrare a hidrocarburilor, în vederea rentabilizării ei, duce, de fapt, la modificări continue de instalații, în timpul perioadelor de reparații, modificări ce, în prezent, cunosc un ritm neîntîlnit pînă acum, cînd, în perioada de reparații, se înlocuiau numai părțile de utilaj efectiv uzate, se schimbau garniturile de etanșare și se revizuiau pompele, armăturile, electromotoarele, coloanele etc.

În prezent, în cadrul cheltuielilor de întreținere, se înlocuiesc toate echipamentele existente uzate sau nu, cu altele noi, dacă acestea pot asigura o eficiență sporită, respectiv, costuri mai mici la realizarea produselor ce se obțin cu ajutorul acestora.

Sînt de remarcat, în ultimul timp, în domeniul utilajelor, importante progrese în utilizarea ultrasunetelor, a radiațiilor infraroșii, în noi tehnici de curățire chimică a utilajelor, care se introduc în practica industrială, imediat după ce se realizează și se confirmă eficiența lor economică.

Într-un ritm tot atît de susținut, se introduc aparatura nouă de control și automatizare, microprocesoarele, analizoarele automate și continue, procesul de optimizare a funcționării instalațiilor, în funcție de variația prețurilor materiilor prime și a utilităților, fiind o preocupare de prim ordin în investițiile actuale din industria prelucrării hidrocarburilor.

În ceea ce privește construcția de utilaje cu dispozitive în mișcare, se manifestă tendința realizării unor gabarite cît mai mici, dar cu randamente cît mai mari. La utilajele statice, s-au adus de asemenea, îmbunătățiri importante. Majoritatea schimbătoarelor de căldură se folosesc la presiuni mai mici, datorită îmbunătățirii coeficienților de transfer iar, la cazane, o atenție deosebită s-a acordat arzătoarelor pentru asigurarea unei combustii cît mai complete și a valorificării, de asemenea, cît mai complete, a căldurii rezultate.

Progresele realizate în industria materialelor termoplastice și a peliculelor de protecție permit, acum, obținerea de conducte cu o rezistență superioară la acțiunea agenților corozivi. Progrese importante s-au realizat și în domeniul materialelor de umplutură a coloanelor, iar noii catalizatori, pe care firmele de specialitate îi oferă, în acest an, contribuie, de asemenea, la sporirea eficienței instalațiilor existente.

În industria de prelucrare a hidrocarburilor, se apreciază că, în acest an, pentru protecția mediului înconjurător, se vor investi, pe plan mondial, 2,67 mrd. dolari (cu 11,1% mai mult decît în anul 1983), sumă ce reprezintă 12,1% din totalul investițiilor. Această importantă pondere a cheltuielilor legate de protecția mediului înconjurător a fost generată de restricțiile mereu în creștere, impuse de reglementările legale, adoptate în toate țările, în ultimii ani.

Circa 28% din această sumă este destinată prevenirii poluării apei. Ca urmare, în prelucrarea apelor reziduale se extinde utilizarea noilor tehnici, ca: osmoza inversă, ultrafiltrarea, electrodializa, schimbătorii de ioni etc.

În cadrul tehnologiilor de biodegradare a anumitor impurități, ce trebuie descompuse, au început să fie utilizate metode ale ingineriei genetice.

Pe linia purificării gazelor reziduale scruberele și absorberele au devenit utilajele de bază, urmate apoi de filtre. Pe scară tot mai mare, se folosesc sisteme de oxidare catalitică sau termică, urmate de colectoare mecanice de pulberi. Filtrele electrice tind să aibă o utilizare mai restrînsă, datorită consumurilor relativ mari de energie.

Din volumul total al investițiilor pentru anul 1984, estimat a atinge 22 mrd. dolari, pentru industria de prelucrare a hidrocarburilor, 4 mrd. dolari sînt destinați protecției instalațiilor impotriva incendiilor. Această sumă uriașă este generată de necesitatea prevenirii oricărui pericol de incendiu, știut fiind faptul că reconstruirea unei instalații distrusă de un incendiu, chiar și parțial, costă între 10 mil. și peste 1 mrd. dolari. Ca urmare, materialele necesare prevenirii și stingerii incendiilor au căpătat o prioritate majoră, cu atît mai mult cu cît și societățile de asigurare impun măsuri cu totul deosebite la astfel de instalații, pentru a le accepta o asigurare. Pe această linie, s-au dezvoltat noi procedee de realizare și distribuire a spumelor, ce pot stinge un incendiu răspîndit pe o distanță de 30 m, în mai puțin de 10 sec. De asemenea, s-au adus noi perfecționări în aparatura de obținere, măsurare analiză, alarmă și conducerea automată a operațiunilor de stingere a incendiilor provocate de hidrocarburi sau de alte gaze combustibile.

În domeniul protecţiei sănătăţii omului, în anul 1984, pe plan mondial, în industria de prelucrare a hidrocarburilor se vor cheltui circa 2 mrd. dolari.
Cele mai mari sume vor fi alocate pentru prevenirea intoxicării operatorilor cu substanţele cu care lucrează, precum şi pentru activităţi medicale, atît curative, cît şi preventive.
Se prevede utilizarea unor noi tipuri de haine de protecţie şi de aparate respiratorii, care să prevină orice intoxicaţie, oricît de mică.
Creşterea tehnicităţii operaţiilor la noile instalaţii, precum şi la cele modernizate, impune şi noi forme de şcolarizare a operatorilor. În acest sens, ei sînt instruiţi pe linia utilizării competentelor şi a noilor instrumente şi aparate cu care sînt dotate instalaţiile, instrucţia făcîndu-se, de cele mai multe ori, tot cu ajutorul computerelor.
Pe parcursul instruirii, se introduc în computerele pe care le folosesc programe care reprezintă situaţii limită, accidente sau avarii, şi pe care ei trebuie să le rezolve, în mod satisfăcător. Toate aceste măsuri sînt menite să ducă, în final, la o funcţionare mai eficientă a instalaţiilor şi la costuri mai reduse ale produselor realizate, utilizînd, atît ca materii prime, cît şi ca resurse energetice, cantităţi tot mai mici de hidrocarburi.

Hydroc. Process nr. 11/1983 M.L.

tehnico-ştiinţifice

Ploaia acidă, un agent poluant foarte agresiv în ţările vest-europene

Efectele nocive ale ploii acide au luat asemenea proporţii, în ţările vest-europene industrializate, în ultimii ani, încît această temă s-a bucurat de o atenţie deosebită, atît în cadrul cercurilor de specialitate, cît şi al opiniei publice, din ţările respective, reflectată prin numeroase publicaţii. O reuşită sinteză a acestora a fost publicată de revista Sulphur (dec. 1983), din care se desprind următoarele:
De fapt, prin ploaia acidă, în prezent, se înţeleg depunerile de acizi din atmosferă, pe suprafaţa solului, atît în stare lichidă, odată cu precipitaţiile atmosferice, cît şi sub formă solidă, în perioadele de vreme uscată.
Principalii agenţi poluanţi ai ploii acide sînt bioxidul de sulf şi oxizii de azot, rezultaţi ca subproduse din instalaţii chimice, metalurgice etc., sau din termocentrale ce folosesc cărbuni cu sulf, fără să fi luat măsurile necesare, pentru desulfurarea gazelor de ardere.
O caracteristică a ploilor acide constă în faptul că ele se pot produce şi în regiunile unde nu se degajă noxele respective, cantităţile în care acestea cad pe pămînt depinzînd de curenţii atmosferici. Astfel de situaţii apar în sudul Norvegiei şi al Suediei şi în Scoţia.
Depunerile sub formă solidă, care au generat o arie mai mică de răspîndire şi care constau din adsorbţia de bioxid de sulf şi de oxizi de azot pe pulberile de praf din atmosferă, devin acide, în contact cu umiditatea atmosferică, cauza principală, în acest caz, fiind bioxidul de sulf.
Analizele efectuate asupra compoziţiei apelor meteorice, începînd din anul 1880, au demonstrat că, de-a lungul unui secol, conţinutul în nitraţi ai acestora a crescut de 5 ori în Europa de Vest şi de 10 ori în S.U.A., în prezent, ajungîndu-se la concluzia că la fel de nocive sînt ploile acide ca şi depunerile de pulberi.
Din cercetările efectuate în ultimii ani, s-a ajuns la concluzia că, în emisfera nordică, circa 90% din sulful existent în atmosferă provine din emanaţiile vulcanice şi din procesele biologice ce au loc în mlaştini. În zonele de coastă a mărilor şi oceanelor se apreciază că numai 50% din sulful existent în atmosferă provine din aceleaşi resurse, restul sulfului existent provenind din activitatea umană.
Ca urmare a acestei activităţi, se apreciază că, anual, se răspîndesc în atmosferă 25 mil. t bioxid de sulf, în S.U.A., şi circa 60 mil. t, în toată Europa.
În tabelul 1 se indică o prognoză a evoluţiei emisiunilor de bioxid de sulf, în mil. t/an, în ţările membre ale Pieţei comune, în două variante, şi anume, în varianta unui indice anual de creştere a economiei de 2,5% (varianta I) şi în varianta unui indice anual de creştere a economiei de 1% (varianta II), în perioada 1980–2000.
Din datele prezentate, rezultă, în mod evident, că ponderea bioxidului de sulf provenit din arderea combustibililor lichizi se reduce (în mod inerent datorită reducerii consumului acestora), în timp ce cea a bioxidului de sulf, provenit din arderea cărbunilor creşte, şi că, pe ansamblu, reducerea cantităţilor de noxe nu se realizează decît în ipoteza unei stagnări economice.
Desigur, întreaga prognoză nu prevede efectele măsurilor drastice ce se vor impune industriei sub presiunea opiniei publice din ţările respective.
Conform studiilor OECD, depunerile totale lunare de sulf în ţările vest-europene, în mii tone sînt, în anul 1980, cele prezentate în tabelul 2.
În ceea ce priveşte oxizii de azot, al doilea important agent nociv din atmosfera zonelor industriale, aceştia provin, parţial, din arderea combustibililor şi, parţial, din procesele de denitrificare a îngrăşămintelor cu azot în sol. Conform unor estimări recente, emisiunile de oxizi de azot ale Europei ating 6 mil. t N/an. Compuşii organici ai azotului, răspîndiţi în atmosferă, contribuie la formarea smogului (ceaţă şi fum), peroxiacetilnitratul avînd un rol important în formarea ploilor acide, întrucît se comportă ca un agent de oxidare a bioxidului de sulf şi a bioxidului de azot la acid sulfuric şi, respectiv, azotic.
Efectele negative ale ploilor acide depind atît de cantitatea ce cade pe sol cît şi de natura şi compoziţia solului. În Peninsula Scandinavică, cu soluri calcaroase şi multe lacuri, efectele sînt de-a dreptul dezastruoase, atît asupra solului cît şi asupra lacurilor şi a rîurilor, care sînt acidulate, făcînd imposibilă dezvoltarea pisciculturii.
Asupra solului, ploile acide au, de asemenea, efecte negative. Ele solubilizează potasiul, magneziul şi calciul, sărăcind solul de aceste elemente şi duce, totodată, la solubilizarea cadmiului, a plumbului şi a zincului, care se acumulează în apă, sol şi organisme vii

Tabelul 1

Resurse:	1980	1990		2000	
		varianta I	varianta II	varianta I	varianta II
— din instalaţii de evacuare a gazelor reziduale de la distilerii	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5
— din arderea combustibililor lichizi	6,5	5,8	4,8	3,8	3,5
— din arderea cărbunilor bruni	8,5	10,3	8,6	11,8	9,3
— din arderea lignitului	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9
— din siderurgie, metalurgie neferoasă şi acid sulfuric	1,3	1,1	1,0	1,0	0,8
Total	18,6	19,5	16,7	19,0	15,9

Tabelul 2

	Total	din care: provenite din alte țări, %
Anglia	84,7	20
Franța	12,1	48
Belgia	16,1	68
R. F. Germania	115,8	52
Elveția	14,1	90
Italia	113,2	30
Austria	34,1	85
Olanda	17,3	72
Danemarca	10,9	64
Suedia	47,5	82
Norvegia	25,5	92

Aluminiul, sub acțiunea ploilor acide, pătrunde în ape, provocînd moartea peștilor.

În lacurile din Scandinavia, după topirea zăpezilor, apele ajung pînă la un *p*H de 4,5, făcînd imposibilă viața peștilor. Pentru moment, se adaugă anual circa 10 g carbonat de calciu pe m^2 de suprafață a apei, care neutralizează excesul de aciditate, pe măsura apariției acesteia. Solurile au, în general, o rezistență mai mare la acțiunea nocivă a ploilor acide decît apele. În solurile calcaroase, care au cea mai mare pondere în țările vest-europene, neutralizarea ploilor acide decurge fără probleme. În solurile acide, însă, ploile acide trebuie neutralizate prin adaos de calcar sau dolomită. Dificultăți mari apar, însă, în tratarea solurilor argiloase, care, sub acțiunea ploilor acide își pierd progresiv capacitatea de neutralizare.

În Europa Centrală, ploile acide au avut un efect distructiv asupra pădurilor, atît ca urmare a acidifierii solului, cît și a concentrării pe suprafața acestuia de metale toxice. Pe aceeași linie, ionii de aluminiu atacă rădăcinile pomilor, micșorînd rezistența acestora la alți factori externi. În R. F. Germania, 80% din brazi sînt afectați, pe o suprafață de 2,5 mil. ha pădure.

Compușii sulfului în atmosferă au o acțiune puternic corozivă asupra oțelurilor obișnuite, asupra oțelurilor inoxidabile, a gresiei, a calcarului și a mortarelor folosite în construcții. Monumente de mare valoare culturală și de neînlocuit au fost distruse, în numeroase țări, în ultimele decenii, Partenonul din Atena fiind un exemplu reprezentativ. Acidifierea rîurilor și a lacurilor mărește viteza de coroziune a apelor asupra picioarelor podurilor și asupra instalațiilor de pompare a apei. Problemele legate de influența ploilor acide asupra sănătății oamenilor sînt și mai complexe, întrucît ele provin atît din acțiunea directă a acestora, cît și din acțiunile indirecte, acestea din urmă fiind cele mai nocive. Astfel, în Suedia a apărut plumbul și cuprul, iar în vegetația acvatică s-a acumulat mercurul și cadmiul care, în final, ajung în alimentația umană.

Desigur, în favoarea ploilor acide s-au găsit și unele argumente, din care principalul constă din adiția sulfului în sol, care favorizează dezvoltarea cerealelor. Analizele solurilor au dus la concluzia că majoritatea acestora au un conținut suficient de sulf, iar aportul eventual al ploilor acide asupra terenurilor de cultură nu compensează nici pe departe efectele dezastruoase ale acestora.

Ca urmare a acestei situații alarmante s-a început să se ia măsuri. Astfel, la Conferința privind ploile acide de la Stockholm, din anul 1982, s-au propus următoarele măsuri:

— folosirea de combustibili cu un conținut redus de sulf;

— realizarea de instalații de desulfurarea gazelor de ardere.

Pînă în prezent, procedeele de desulfurare directă a cărbunilor nu și-au dovedit eficiența, așa încît trebuie desulfurate gazele rezultate din combustia acestora. În acest domeniu, există un număr mare de procedee, care permit, fie desulfurarea parțială (mai ieftină), fie desulfurarea totală (mai costisitoare). Sulful rezultat din aceste procedee este recuperat, sub formă de sulf elementar sau sub formă de compuși (acid sulfuric, sulfat de amoniu, sulfat de calciu etc.), în funcție de interesele economice, pe plan local. Oricum, prin echiparea termocentralelor pe cărbuni cu sulf cu instalații de desulfurare, costul energiei electrice crește cu pînă la 20%.

O tehnologie mai nouă de desulfurare constă din arderea cărbunilor în cazane cu pat fluidizat, în care cărbunele este amestecat înainte de ardere cu calcar, care are rolul de acceptor de bioxid de sulf, pe măsură ce acesta se formează, așa încît, după combustie, el nu se mai răspîndește în atmosferă, ci în cenușă, depozitarea acesteia fiind o altă mare problemă, devenită din ce în ce mai acută în ultimii ani, ca urmare a extinderii utilizării cărbunilor, și care nu și-a găsit încă o soluție satisfăcătoare din punct de vedere al prevenirii și al combaterii poluării mediului înconjurător.

Tehnologia de ardere a cărbunilor în pat fluidizat în amestec cu calcarul este aplicată la aproximativ 40 de cazane în R. F. Germania, Anglia și S.U.A., dar se extinde, lent, în continuare, întrucît ea poate fi aplicată, fără implicații prea mari de ordin tehnic și economic, numai la cazane de pînă la 20 MW. Cu toate dezavantajele ei, această tehnologie mai prezintă și avantajul că gazele de ardere au un conținut mai redus de oxizi de azot decît cele de la cazanele convenționale. În ceea ce privește reducerea conținutului în oxizi de azot, deocamdată s-au luat măsuri pentru reducerea acestuia din gazele de eșapament ale automobilelor, prin echiparea lor cu convertoare catalitice și prin reproiectarea motoarelor (respectiv, prin îmbunătățirea condițiilor de combustie în cilindri) astfel ca la noile automobile ce se vor fabrica, începînd din anul 1985, emisiunile de oxizi de azot să fie reduse cu 15—30%.

În industrie și, în mod deosebit, în termocentrale pentru reducerea emisiunilor de oxizi de azot, sînt necesare următoarele măsuri:

— modificarea constructivă a cazanelor și a condițiilor de funcționare;

— recircularea gazelor arse;

— asigurarea condițiilor de ardere în două trepte sau cu un mic exces de aer. În aceste condiții, emisiunile de oxizi de azot pot fi reduse cu 40—70%, în comparație cu cele existente.

Țările scandinave au criticat sever Anglia datorită faptului că de peste patru decenii folosește la termocentralele pe cărbuni coșuri de evacuare a gazelor de peste 200 m înălțime, pentru a preîntîmpina poluarea cu bioxid de sulf a zonelor urbane din apropierea acestora, situație în care gazele de ardere migrează, purtate de curenți, spre marea Nordului și spre coastele Scandinaviei, provocînd pe teritoriul acestora ploi acide.

Ca urmare, Departamentul Național al Cărbunelui din Anglia a inițiat, pe contul său (costul acestuia fiind de 5 mil. lire), un program de cercetări pe 5 ani, pentru determinarea cauzelor ploilor acide în Scandinavia.

Academiile suedeză și norvegiană au inițiat, în colaborare, un amplu program de cercetări pentru determinarea cauzelor și, în special, a resurselor care contribuie la acidifierea apelor din aceste țări.

În R. F. Germania, s-a inițiat un program de cercetare a ploilor acide și de salvare a pădurilor. În paralel, s-au stabilit noi reglementări privind compoziția gazelor de ardere din centralele termice și cuptoare industriale, conținutul maxim de bioxid de sulf reducîndu-se, de la 650 la 400 mg/m^3, apreciindu-se că, împreună cu alte măsuri ce se iau, în paralel, depunerile de acid sulfuric de pe teritoriul R. F. Germaniei se vor reduce, (exprimat în bioxid de sulf) de la 3,5 mil. t/an, cît sînt estimate în prezent, la 1 mil. t/an.

Ca urmare a acestor măsuri, în Berlinul Occidental s-a instalat la termocentrala existentă un prim scruber pentru spălarea gazelor, care a costat 40 mil. lire și a cărui cheltuieli anuale de exploatare sînt estimate la 7,5 mil. lire. Reglementarea se aplică la numai 150 de termocentrale noi, față de 15 000 termocentrale existente, așa încît, pe ansamblu, eficacitatea acestei măsuri apare îndoielnică.

Întrucît specialiștii vest-germani apreciază că o parte din noxele ce cad pe teritoriul acestei țări, sub formă de ploi acide, provin din alte țări vecine, și această problemă se află în studiu.

În S.U.A., Agenția pentru Protecția Mediului Înconjurător (EPA) a propus reducerea emisiunilor de bioxid de sulf cu 15—17%, pînă în anul 1990, costul acestui program fiind estimat la 1,5—2 mrd. dolari.

Dintr-un studiu recent, elaborat de Academia Națională de Științe din S.U.A., a rezultat că debitul de ploi acide, respectiv, cantitatea de acid sulfuric și azotic căzută anual pe sol, este direct

proporţională cu cantitatea de bioxid de sulf şi oxizi de azot răspîndită anual în atmosferă, aşa încît pentru reducerea efectelor nocive ale ploilor acide la jumătate, trebuie redusă la jumătate cantitatea de noxe emise.
Toate studiile şi măsurile luate pînă acum s-au axat pe efectul negativ, imediat, al ploilor acide şi, dintr-un punct de vedere mai limitat, acest fapt este corect. Este însă necesar ca oamenii de ştiinţă să privească problema ploilor acide dintr-o perspectivă mai largă, întrucît există deja observaţii cu privire la influenţa acestora asupra condiţiilor de viaţă pe ansamblu, cu tendinţe de modificare a climei.
De aceea, poate mai mult decît în oricare alte domenii, cercetările privind protecţia mediului înconjurător este oportun să se facă, pe plan mondial, printr-o strînsă colaborare între toate ţările, pentru a se cunoaşte cît mai bine cauzele acestui fenomen şi pentru a se lua în mod organizat şi sistematic măsuri eficiente de combatere a poluării mediului, în interesul întregii omeniri.

Sulphur 169/1983 M.L.

Fibre de polietilenă ultrarezistente

Un nou tip de fibre sintetice ultrarezistente a fost pus la punct de grupul chimic DSM. Va fi posibil să se producă o fibră de polietilenă care va fi mai ieftină şi mai rezistentă decît fibrele existente, cu rezistenţă mare, cum sînt fibrele carbon şi aramid (poliamidă aromatizată). Cheia noilor fibre constă în noul procedeu pus la punct de DSM sub denumirea de „filarea în gel". Societatea susţine că polietilena, polimerul sintetic cel mai simplu, poate obţine o rezistenţă mecanică enormă datorită singurei sale legături covalente carbon—carbon şi posibilităţii sale de a cristaliza în lanţuri lungi, în cazul cînd materialul de pornire este compus din molecule foarte lungi. De asemenea, lanţurile lungi trebuie să aibă o orientare paralelă perfectă. S-au făcut diferite încercări pentru a extinde macromoleculele de polietilenă ca să se obţină fibre cu o orientare moleculară virtual perfectă. În special, Universitatea din Leeds a demonstrat că este posibil să se obţină orientări foarte bune ale lanţurilor de polietilenă prin filarea în topitură, în condiţii de extindere speciale. Totuşi, acest procedeu se limitează la mase moleculare scăzute, care implică ca valorile de rezistenţă obţinute să fie limitate. Universităţile din Groningen şi Bristol au demonstrat, de asemenea, că este posibil să se producă fibre de polietilenă foarte rezistente dintr-un material cu masă moleculară mare (M mai mare de 10 mil.) cu ajutorul aşa-numitului procedeu de creştere la suprafaţă. În acest procedeu, fibrele sînt trase dintr-un cilindru rotativ, plasat într-o soluţie diluată de polietilenă. Totuşi, viteza de producţie este limitată la numai un centimetru per minut, ceea ce înseamnă că procedeul nu este viabil din punct de vedere comercial. Trăsătura principală a procedeului DSM este că macromoleculele în soluţie sînt „eliberate" la gradul dorit şi soluţia este transformată într-un gel, după care macromoleculele pot fi uşor orientate. Rezistenţa fibrelor obţinute prin procedeul DSM poate fi de 10 ori mai mare decît a celor din oţel şi de 2 ori mai mare decît a fibrelor carbon sau aramid.

ECN, nr. 1117, febr. 1984, p. 20 L.B.

Fabricarea BCl_3

Societatea Ube din Japonia, cea mai mare producătoare în domeniul cărbunelui şi al produselor petrochimice, va trece şi la producerea chimicalelor electronice. Astfel, va construi o instalaţie pentru fabricarea triclorurii de bor, care va avea o capacitate de 30 t/an şi va utiliza tehnologia Ube, care foloseşte ca materie primă acidul boric. Construcţia va începe în acest an şi la intrarea în funcţiune va produce triclorură de bor foarte pură (99,999%), care se va utiliza la producerea circuitelor integrate.

ECN, nr. 1118, febr. 1984, p. 14 L.B.

Noi procedee pentru fabricarea poliolilor

Un nou procedeu pentru fabricarea poliolilor polimerici a fost pus la punct de Societatea spaniolă Alcudia. Aceştia se utilizează la fabricarea spumelor flexibile de poliuretani. Se menţionează că aceste spume au proprietăţi mecanice îmbunătăţite.
Procedeul utilizează ca materii prime eteri poliolici cu diferite mase moleculare şi un amestec de monomeri vinilici. Monomerul nereacţionat este îndepărtat printr-o stripare în vid. Întregul procedeu are un randament de 96%.

ECN, nr. 1118, febr. 1984, p. 13 L.B.

Extinderea consumului de enzime

Debuşeul pe piaţa europeană pentru enzimele industriale va ajunge la 89 mil. dolari în 1992, dublu faţă de situaţia din 1982. Cererea va putea să fie mai mare dacă preţul de cost va putea fi redus utilizînd tehnologia de inginerie genetică. În raportul „Industrial Enzymes Market in Europe" s-a arătat că cererea de enzime va creşte anual cu 5% şi se estimează că în ultima decadă a anilor '80 şi următoarea decadă creşterea va urca la 12—15%.
Această creştere a cererilor de enzime se datoreşte cercetărilor făcute pentru aplicarea lor drept catalizatori industriali. Utilizarea enzimelor în modificarea alimentelor va face să scadă unele restricţii pentru lansarea lor pe piaţă.

ECN, nr. 1119, febr. 1984, p. 16 L.B.

Producerea clorurilor metalice bazată pe argilă

În Louisiana, la Vacherie, a intrat în producţie o instalaţie care produce tetraclorură de siliciu şi triclorură de aluminiu din caolină. Instalaţia are o capacitate iniţială de 24 500 t/an, dar poate fi extinsă la aproximativ 40 000 t/an. Tehnologia bazată pe carboclorurare a fost pusă la punct de Societatea Toth Aluminium Corporation.
Deşi procedeul Toth de carboclorurare iniţial a fost pus la punct pentru a asigura o cale pentru producerea aluminiului fără bauxită, această utilizare este puţin probabil să fie rentabilă în primii ani. Societatea a examinat fezabilitatea de construire a unei instalaţii de alumină cu o capacitate de 50 000 t/an, în valoare de 150 mil dolari. Clorura de aluminiu se utilizează la producerea vopselelor pentru textile, a catalizatorilor şi a detergenţilor. Tetraclorura de siliciu se utilizează la producerea silicei şi a siliciului, foarte pure, folosite la pasta de dinţi, cauciucuri şi în microelectronică.

ECN, nr. 1120, febr. 1984, p. 10 L.B.

Un nou catalizator pentru fabricarea polipropilenelor

Societatea Catalyst Resources Inc. din Houston, Texas, va produce un nou catalizator pentru polimerizarea propilenei, cu randament mare. Noul catalizator, denumit Lynx 900, va permite instalaţiilor de polipropilenă, în special celor în care se utilizează procedeul cu suspensii în solvent, să fie competitive cu sistemele de polimerizare puse la punct. Catalizatorul va îmbunătăţi randamentul de producţie şi performanţele răşinii cu un preţ de cost minim. Noul catalizator se bazează pe triclorura de titan fără suport şi are o activitate de polimerizare de 5—10 ori mai bună decît a catalizatorilor convenţionali utilizaţi la prepararea polipropilenei.

ECN, nr. 1120, febr. 1984, p. 15 L.B.

O nouă tehnologie pentru prepararea anhidridei ftalice

O nouă tehnologie, care reduce preţul de cost, pentru producerea anhidridei ftalice a fost pusă la punct de societatea Alusuisse-Italia. Materia primă utilizată este ortoxilenul. Acest procedeu reduce raportul aer/ortoxilen de la 20:1 la aproximativ 9:1. În plus, pentru a obţine o reducere de energie se pot recupera mai mult de 50% din anhidrida ftalică în fază lichidă. Utilizarea unui catalizator cu productivitate crescută permite o reducere a timpilor morţi de producţie cu mai mult de 30%. Societatea va utiliza noua tehnologie la instalaţia sa Ftalital, cu o capacitate de 75 000 t/an, din apropierea Milanului.

ECN, nr. 1120, febr. 1984, p. 15 L.B.

• cooperare-dezvoltare

Societatea Krebs et Cie SA a anunțat intrarea în funcțiune a instalațiilor de acid sulfuric și acid fosforic din Taiba-Senegal. Instalația de acid sulfuric, care are o capacitate de 693 000 t/an, se bazează pe o tehnologie pusă la punct de Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, în timp ce instalația de acid fosforic, cu o capacitate de 264 000 t/an P_2O_5, este construită după un proiect Rhône Poulenc. Mai mult de jumătate din producția instalațiilor se va utiliza pentru fabricarea TSP și DAP.

Sulphur, nr. 170, ian-febr. 1984, p. 12

L.B.

În Turcia, Societatea Uhde GmbH din R. F. Germania a încheiat un contract cu societatea Istambul Gübre Sanayii privind măsuri de raționalizare a instalației de amoniac de la Izmit. Scopul acestor lucrări constă în creșterea capacității instalației cu 10%, la 1100 t/zi, reducînd în același timp consumul de energie cu 12%. Societatea va utiliza un nou reactor de amoniac cu o eficiență îmbunătățită, care va fi pus la punct în colaborare cu societatea Chemie Linz. Noile îmbunătățiri vor intra în funcțiune în anul 1985.

Nitrogen, nr. 148, mart.-april. 1984, p. 12

L.B.

Societățile Klöckner Belge SA și Copée Rust din Bruxelles vor termina în acest an instalația de fabricare a melaminei de la Changdu — R. P. Chineză, cu o capacitate de 12 000 t/an. Valoarea contractului este de 500—1 000 mil. franci belgieni, cuprinzînd și conversia produselor secundare în uree.

Nitrogen, nr. 148, mart.-april. 1984, p. 14

L.B.

Societatea Vycon Chemical Company din S.U.A. va investi 37 mil. dolari pentru extinderea și îmbunătățirea instalației de azotat de amoniu de la Cheyenne, Wyoming. Societatea Wycon, care este o producătoare de îngrășăminte cu azot, datorită cantităților de bioxid de carbon disponibile, prevede să crească capacitatea sa de producție a amoniacului de la 290 la 435 t/zi și să construiască o instalație de bioxid de carbon lichid, cu o capacitate de 91 t/zi. Programul de extindere cuprinde și construirea unei noi instalații de azotat de amoniu cu densitatea scăzută, cu o capacitate de 318 t/zi, și o instalație de perlare de 408 t/zi.

ECN, nr. 1115, ian. 1984, p. 21

L.B.

Instalațiile Chemical din Israel vor construi prima instalație de plastifianți, la Ashdod. Instalația va intra în funcțiune în anul 1985 și va produce o gamă întreagă de plastifianți pentru PVC, care includ DOP, DIOP, DIDP și DOA. Inițial, instalația va produce 6 000 t/an, dar va fi proiectată astfel încît să-și poată extinde capacitatea la 12 000 t/an.

ECN, nr. 1117, febr. 1984, p. 23

L.B.

În Danemarca, Societatea Du Pont de Nemours a făcut cunoscut un proiect pentru mărirea cu 50% a capacității instalațiilor de rășini poliamidice Zytel, la uzinele sale Uentrop. Noile capacități vor intra în producție la sfîrșitul acestui an. Utilajele folosite vor permite fabricarea unor noi tipuri de poliamide. Astfel, se vor fabrica copolimeri nailon 66/6 (cu caracteristici între nailon 66 și nailon 6), care vor fi utilizați în industria de transport etc. Noile instalații vor permite, de asemenea, fabricarea nailonului 612, care posedă proprietăți de absorbție a umidității mai scăzute și se utilizează la monofilamente.

ECN, nr. 1119, febr. 1984, p. 23

L.B.

Societatea indiană Hoechst Pharmaceuticals a prevăzut să înceapă producerea unor produse agrochimice.
Astfel, se vor fabrica 500 t/an izoproturon, un ingredient activ, utilizat la producerea erbicidului Arelon. Sînt prevăzute să fie fabricate încă două produse agrochimice adiționale: piretroidul deltametrin, utilizat în insecticidul Decis al societății Roussel-Uclaf, și anilofos, utilizat la producerea erbicidului Arozin.

ECN, nr. 1118, febr. 1984, p. 17

L.B.

Societatea CCA Biochem, una dintre cele mai mari producătoare de acid lactic natural și derivați, a planificat un program de extindere a instalațiilor sale de la Gorinchen — Olanda și de la Campos, din Brazilia. Programul include o creștere a capacității de fermentare și o extindere a capacității de producere a acidului lactic și a lactaților stabili la căldură. Extinderile vor intra în funcțiune în acest an.

ECN, nr. 1118, febr. 1984, p. 18

L.B.

Societatea Quenord Inc of Magog, Quebec, își va dubla capacitatea de producție a cloratului de sodiu la 70 000 t/an. Costul acestei extinderi va fi de 35,4 mil. dolari canadieni. Cînd capacitatea va fi dublată, cantitatea de produse exportate se va ridica la 70%. Produsul se va utiliza în special, pentru albire.

ECN, nr. 1119, febr. 1984, p. 22

L.B

În R. P. Chineză, la Weifang, o societate elvețiană va construi o instalație pentru producerea peliculelor de celuloză, cu o capacitate de 5 000 t/an. Valoarea totală a contractului va fi de aproximativ 37 mil. franci elvețieni. În plus, unele părți vor fi construite direct în R. P. Chineză. Aceasta va fi a doua instalație producătoare de celofan, prima fiind în funcțiune la Dalian:

ECN, nr. 1119, febr. 1984, p. 22

L.B.

Societatea Acna Chimica Organica, o sucursală a lui Montedison, produce materii prime și intermediari pentru coloranți și pigmenți. Ea își va mări capacitatea de producție a betanaftolului de la Cangio, de la 15 000 la 18 000 t/an. Capacitatea va putea fi mărită pînă la 24 000 t/an în funcție de cerințele de pe piață.
În plus, societatea va mări capacitatea pentru producerea acidului betaoxinaftolic (BON) de la 2 200 la 2 800 t/an. Betanaftolul se utilizează pentru pigmenți, coloranți și cerneluri. Se utilizează, de asemenea, în industria farmaceutică, ca analgezic, și în industria minieră, pentru separarea materialelor.

ECN, nr. 1120, febr. 1984, p. 18

L.B.

Societatea BASF a vîndut societății argentiniene Petroquimica Cujo licența pentru tehnologia de fabricare a polipropilenei în fază gazoasă. Instalația, care va fi construită la Lujan de Cujo, în provincia Mandoza, va avea o capacitate de 40 000 t/an și va intra în funcțiune în anul 1986.

ECN, nr. 1119, febr. 1984, p. 22

L.B.

„INCHEBA '84" — o reușită trecere în revistă a valențelor chimiei moderne

De peste un deceniu și jumătate, fiecare început de vară consemnează desfășurarea la Bratislava a unei manifestări economice de amploare — Tîrgul internațional de produse chimice „Incheba" — ce și-a cîștigat un binemeritat prestigiu în rîndul acțiunilor similare de profil.

Participarea la cea de-a 16-a ediție (23—29 iunie a.c.) a reprezentat pentru chimia românească prilejul de a-și etala, în acest an jubiliar, al 40-lea al libertății noastre, potențialul de producție și export, unanim apreciat în numeroase țări ale lumii.

La Bratislava, au fost prezente 511 firme expozante din 22 de țări, simpla enumerare a unora dintre cele mai importante fiind elocventă: I.C.I. și Schell (Anglia), Chemie Linz (Austria), Pharmachim (Bulgaria), Ciba-Geigy și Sandoz (Elveția), Rhône-Poulenc (Franța), Germed și Chemie-Export-Import (R.D.G.), BASF, Bayer, De Gussa, Henkel, Hoechst (R.F.G.), Monsanto (Italia), Galenika (Iugoslavia), Ciech-Polfa (Polonia), Alfa-Laval (Suedia), Medimpex (Ungaria), Soiuzhimexport, Techmashexport, Medexport (U.R.S.S.). După cum e și firesc, ponderea principală, atît ca suprafață, cît și ca număr de expozanți, a revenit țării-gazdă cu 195 de întreprinderi producătoare și 19 firme de comerț exterior, un loc de frunte ocupîndu-l bine cunoscutele noastre partenere comerciale Chemapol-Praga și Petrimex-Bratislava.

După deschiderea festivă, onorată de prezența unor înalte personalități cehoslovace — Miloš Jakeš, membru al Prezidiului, secretar al C.C. al Partidului Comunist din Cehoslovacia, Jozef Lénart, membru al Prezidiului C.C. al Partidului Comunist din Cehoslovacia, prim-secretar al C.C. al Partidului Comunist Slovac, Peter Colotka, membru al Prezidiului C. C. al Partidului Comunist din Cehoslovacia, președintele Guvernului R.S. Slovace, a altor persoane oficiale, precum și a unor oaspeți de seamă de peste hotare, printre care s-a numărat și tovarășul Adrian Stoica, ministru-secretar de stat la Ministerul Industriei Chimice, „Incheba '84" a pornit la drum în ritmul pe care un tîrg de o asemenea anvergură îl presupune.

Pe parcursul a 7 zile, „Tîrgul de pe Dunăre", așa cum îl denumesc ziariștii, datorită amplasării lui chiar pe malul marelui fluviu, în incinta Parcului de Cultură și Odihnă din Bratislava, a prilejuit nu numai cunoașterea celor mai noi produse etalate de participanți, cu evidentă grijă pentru arhitectonică și prezentare, ci și o serie de importante activități adiacente, devenite și ele tradiționale la „Incheba". Avem în vedere, în primul rînd, programul tehnico-științific care a cuprins trei teme principale: chimia în slujba agriculturii — materializată în desfășurarea celui de-al VI-lea Congres „Agrichem", chimia și mediul înconjurător — ce a făcut obiectul dezbaterilor simpozionului „Interechotehnica" și probleme actuale ale farmacologiei, analizate în cinci simpozioane și conferințe desfășurate în cadrul secțiunii speciale a tîrgului destinate producției de medicamente — „Infarmed". În total — așa cum apreciau organizatorii în concluziile trase la sfîrșitul tîrgului — acțiunile programului tehnico-științific au inclus prezentarea a circa 100 referate și conferințe, numărul participanților ridicîndu-se la 1 643, dintre care 187 de oaspeți străini din 15 țări.

De o atenție specială din partea publicului s-a bucurat și în acest an secțiunea intitulată „Chimia în cămin", cu participarea țărilor membre ale CAER și a Finlandei, standurile căreia au prezentat 183 de noi produse din domeniul cosmeticelor, detergenților, peliculelor de protecție auto, substanțelor de conservare destinate consumului populației, precum și a altor chimicale de uz casnic.

Dintre celelalte acțiuni conexe ale tîrgului „Incheba '84", trebuie menționate concursul de filme tehnico-științifice de scurt-metraj (pentru TV și marele ecran), desfășurat în acest an pentru a doua oară și avînd ca temă dominantă ocrotirea mediului înconjurător, concursul tinerilor chimiști, destinat elevilor, precum și atractiva întrecere automobilistică „Raliul Incheba".

De altfel, pentru obișnuiții „Inchebei", „febra" care cuprinde întreaga capitală a Slovaciei la sfîrșitul lui iunie este un fenomen deja cunoscut, tîrgul fiind considerat nu numai de oficialități, dar și de locuitorii Bratislavei ca un eveniment anual de primă mărime, ale cărui semnificații depășesc cadrul său tehnico-comercial.

În context, se cuvine a fi relevată activitatea Centrului de presă al tîrgului, caracterizată prin bună organizare, operativitate și ospitalitate și desfășurată în strînsă legătură cu Uniunea Ziariștilor Slovaci. Cei 347 de ziariști acreditați oficial, dintre care 44 sosiți de peste hotare, au avut asigurat un bogat program, ce a cuprins, printre altele, 14 conferințe de presă.

Așa cum subliniam și la început, prezența unor firme de specialitate cunoscute pe plan mondial a impus chimiei românești o participare pe măsură. Beneficiind de un pavilion propriu, cele două întreprinderi de comerț exterior de profil din țara noastră — Chimimportexport și Danubiana au etalat o gamă largă de produse, multe dintre ele în „premieră". Primite cu mult interes de specialiști și de publicul larg prezent la tîrg, ele s-au constituit într-o nouă dovadă a bunului renume dobîndit în cele peste 110 țări ale lumii în care se exportă. De o atenție deosebită s-au bucurat produsele originale românești, rod al cercetării proprii efectuate în unitățile Institutului Central de Chimie.

Cea de-a 14-a participare consecutivă a chimiei românești la „Incheba" a permis, totodată, evidențierea cu satisfacție a faptului că schimburile comerciale și acțiunile de cooperare între industriile chimice ale României și Cehoslovaciei înregistrează o dezvoltare continuu ascendentă, reprezentînd în acest an un spor de circa 25% față de 1983.

„Incheba '84" a oferit expozanților români și bucuria primirii a două medalii de aur, care s-au adăugat celor peste 35 obținute de-a lungul anilor în cadrul concursurilor pentru cel mai bun produs, precum și la secțiunea „Chimia în cămin". De această dată ele au revenit produselor „Miss Otilia" — cremă de noapte, realizată de „Miraj"-București și „Sin" — insecticid universal fabricat la „Farmec" Cluj-Napoca.

La conferința de presă organizată în pavilion cu participarea reprezentanților principalelor mijloace de informare în masă din capitala slovacă, directorul expoziției noastre, tovarășul Ioan Uță, a prezentat semnificația participării românești la „Incheba" în acest an, insistînd asupra principalelor exponate, după care au urmat discuții între gazde și oaspeți, soldate cu o mai bună cunoaștere a realităților noastre, a posibilităților de export de care dispunem.

Nivelul ridicat al participării chimiei românești la „Incheba '84", atestat de o diplomă de onoare specială conferită Ministerului Industriei Chimice de către organizatori, a fost remarcat și de presa slovacă. Astfel, principalul cotidian al Bratislavei, ziarul „Pravda", sublinia în numărul său din 28 iunie că prezența industriei chimice din România la „Incheba" este o ilustrare elocventă a marilor succese obținute de această ramură de bază a economiei naționale în cei 40 de ani de libertate ce s-au scurs din august 1944. Enumerînd principalele produse ce fac obiectul schimburilor comerciale și acțiunilor de cooperare dintre România și Cehoslovacia din domeniul chimiei, ziarul releva posibilitățile de extindere a acestor legături reciproc avantajoase.

La rîndul său, ziarul „Lud" din 28 iunie a.c. făcea o trecere în revistă a exponatelor românești remarcînd în mod special medicamentele Aslavital, Boicil și Pell-Amar, ca și seria de noutăți cosmetice: Miss Otilia, Gerovital (formula 2), Pell-Amar (formula 2). Totodată, în trei numere consecutive ale buletinului de presă al tîrgului, editat în limbile de circulație internațională și difuzat tuturor ziariștilor acreditați ca și directorilor de pavilioane s-a consemnat pe spații largi prezența românească la „Incheba '84", oferindu-se cifre și date semnificative în acest sens.

Activitatea comercială — atribut esențial al oricărei participări la tîrguri — a fost și ea deosebit de susținută, materializîndu-se în realizarea și chiar depășirea cifrei de afaceri propuse. Convorbirile și tratativele purtate cu partenerii din R.S.C., ca și din alte țări au scos în evidență interesul deosebit de care se bucură produsele chimiei românești, reușita participării noastre la „Incheba '84".

IULIU RUȚĂ

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Studiul compușilor de tip $(CH_3)_3SiX$ prin coincidența fotoelectron-fotoion. I. Dinamica disocierii ionilor de hexametildisilan cu energia internă determinată. Autorii au aplicat tehnica de coincidență fotoelectron-fotoion (PEPICO) la studiul descompunerii unimoleculare a ionului molecular $(CH_3)_6Si_2^+$. Ei au determinat constantele vitezei absolute de formare a ionilor de $C_3H_9Si^+$ și $C_5H_{15}Si_2^+$, în funcție de energia internă, interpretînd distribuția timpului de zbor (TOF). Rezultatele au fost comparate cu valorile obținute pe baza teoriei statistice (RRKM/QET). Cele două procese de disociere au loc paralel; formarea de ioni este însoțită de o deplasare cinetică considerabilă, care a fost luată în considerație la determinarea valorilor termochimice limită. Panta curbelor k(E)—E arată că pierderea de metil este însoțită de o stare de complex de tranziție mai „rigid", decît formarea de $C_3H_9Si^+$.

SZEPES, L. și BAER, T., Magy. Kém. Folyóirat, **90**, nr. 3, mart. 1984, p. 104—108.

A.W.

Studii cu membrană de precipitat anorganic. Evaluarea selectivității de membrană din măsurători de potențial electric și de conductivitate. S-au determinat potențiale biionice și multiionice utilizînd diferite combinații de electroliți 1:1 la diverse concentrații, prin membrană de sulfură de nichel. S-au determinat experimental valorile de conductivitate a membranei în contact cu un singur electrolit, pentru a evalua selectivitatea membranei folosind valorile predeterminate ale raportului de mobilitate intramembrană. S-au utilizat densități de sarcină efective pentru a calcula potențialul biionic. Măsurători de potențial biionic folosind trei perechi de electroliți 1:1 au fost făcute de asemenea, pentru a compara cu valorile calculate teoretic, precum și pentru a estima selectivitatea membranei pentru cationi. Ordinea de selectivitate a cationilor transportați prin membrană a fost găsită $K^+ > Na^+ > Li^+$, ceea ce, pe baza modelului Eisenmann-Sherry al selectivității de membrană, indică tăria mică a cîmpului grupelor de sarcină atașate de matricea membranei.

BEG, M. N., SHYAM, R., KHANDELWAL, R. P. și SENGAR, H. P. S. Acta Chim. Hung., **115**, nr. 2, febr. 1984, p. 111—118.

A.W.

Studii experimentale privind teoria termodinamică statistică a expandării pe geluri polimere reticulate chimic, 3. Studii pe geluri de acetat de polivinil și toluen. Modificarea globală de potențial chimic al diluantului $[\Delta/u_1)_{tot}$ și componentele lui elastice $[\Delta/u_1)_{el}]$ și de amestecare $[\Delta/u_1)_{mix}]$ au fost determinate prin măsurători mecanice și de dezexpandare la echilibru efectuate pe geluri de acetat de polivinil și toluen. S-a stabilit că dependența de concentrație a componentei de reticulare $[\Delta\mu_1)_{cr}]$ a lui $(\Delta\mu_1)_{tot}$ diferă în mod semnificativ de cea prevăzută de teoria Flory-Wall-Herman. S-a arătat, prin metode independente, că parametrul K_2, care figurează în teoria statistică a expandării, este egal cu zero. S-a constatat că, $\chi_g - \chi_s \approx 0{,}03-0{,}05$, unde χ_g este parametrul lui Huggins de interacțiune pentru polimerul reticulat, iar χ_s pentru cel nereticulat și că χ_g este independent de topologia rețelei. Pe baza datelor experimentale se trage concluzia că, comportarea la expandare a gelurilor de acetat de polivinil și toluen poate fi descrisă cu o bună aproximație pe baza teoriei lui James-Guth, luîndu-se în considerație o modificare apreciabilă a lui χ, datorită reticulării.

HORKAY, F. și NAGY, M., Acta. Chim. Hung., **115**, nr. 3, mart. 1984, p. 305—318.

A.W.

Studii de umectare și proprietăți energetice ale suprafețelor limită la substraturi de $Si-SiO_2$ modificate superficial. Se discută stadiul actual al teoriei de umectare în forma inițială de Good și Fowkes, sub aspectul posibilităților, cît și al actualelor limite ale utilizării ei pentru determinarea componentei polare și cea de dispersie, entalpiilor de suprafață libere specifice ale suprafețelor solide cu energia joasă. La prezentarea cercetărilor experimentale sînt descrise criteriile și cerințele principale privind lichidele folosite pentru măsurători, cît și determinarea componentelor de dispersie ale tensiunilor lor superficiale. Au fost efectuate cu ajutorul a șapte lichide măsurători de unghi marginal pe discuri de monocristale de Si modificate superficial, prevăzute cu straturi de $CVD-SiO_2$ și grupele superficiale predominante $Si-OH$, $Si-H$, $Si-C_6H_5$, $Si-NH_3$ (respectiv $Si-NH-SI$), precum și $Si(CH_3)_3$. Natura și numărul grupelor superficiale au fost determinate prin spectroscopie în IR pe piese presate din aerosil. Rezultatele reflectă deosebiri semnificative între stările energetice de suprafață limită ale diferitelor modificări, deosebiri ce se explică ușor din punctul de vedere al chimiei suprafețelor limită. Aceeași constatare este valabilă și pentru comportarea macroscopică diferită a diverselor suprafețe față de fotolac.

WAGNER, W., THEISSIG, J., HOPFE, I. și MARX, G., Z. Chem., **24**, nr. 4, apr. 1984, p. 121—125.

A.W.

Mecanismul reacției complexului de tetrafenilporfirină și oxomolibden (V) cu alcooli, în prezență de superoxid. Recent, autorii au comunicat că Mo^V O (tpp) Br, unde tpp = *mezo*-tetrafenil-porfinato, este redus la $Mo^{IV}O$ (tpp) de către ionul superoxid, în solvenți aprotici, formîndu-se un intermediar care a fost sugerat a fi un complex de dioxigen. Cînd sistemul de reacție conține o cantitate mică de alcool, se formează în final un alcoxocomplex, Mo^V O (tpp) OR. În prezenta lucrare se descrie mecanismul reacției dintre Mo^V O(tpp)X cu alcooli (CH_3OH și C_2H_5OH) în prezență de ioni superoxid, în soluție de diclormetan, la 25°C. În soluția de Mo^V O(tpp)Br, în diclormetan, la 25°C, are loc o adiție succesivă de alcool, într-o reacție în două etape: în prima etapă se formează alcoolocomplexul [Mo^V O(tpp) (ROH)]BR, iar în a doua etapă alcoxocomplexul Mo^VO (tpp) OR La adăugarea unei soluții de superoxid în dimetilsulfoxid în soluția de Mo^VO (tpp)X, unde X = Br sau NCS, în diclormetan, conținînd alcool, picul de absorbție al alcoxocomplexului Mo^VO(tpp)OR crește rapid. Reacția de formare a alcoxocomplexului se produce prin două căi de reacții competitive, unde ionul O_2^- acționează ca un acceptor de protoni și ca un agent de reducere. Etapele de reacții ale celor două căi au fost confirmate prin studii optice și RES.

IMAMURA, T., HASEGAWA, K., TANAKA, T., NAKAJIMA, W. și FUJIMOTO, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 1, ian. 1984, p. 194—197.

E.B.

Carbonilarea oxidativă a piperidinei în prezența sistemului catalitic paladiu(II) — cupru(II). Într-o lucrare anterioară, autorii au prezentat un nou sistem catalitic pentru carbonilarea oxidativă a aminelor, bazat pe complecși de Pd(II) și Cu(II), în condiții blînde. Activitatea ridicată a sistemului este explicată prin efectul sinergistic al catalizatorului mixt. În lucrarea prezentată se elucidează mecanismul de reacție și efectul sinergistic, prin studierea în detaliu a cineticii carbonilării oxidative a piperidinei la 1,1'-carbonilpiperidină, cu același sistem catalitic, la 40°C. S-a stabilit că specia intermediară cheie a reacției este complexul carbonil de paladiu și că este necesar un oxidant pentru etapa de descompunere redox a acestui complex, care conduce la sinergism în sistem.

SHELUDYAKOV, Y. L. și GOLODOV, V. A., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 1, ian. 1984, 0. 251—253.

E.B.

Desorbția, cu temperatură programată, a apei și amoniacului, cercetată pe catalizatori de reformare $Pt/Re-Al_2O_3$. În procesele de reformare s-au dovedit adecvați catalizatorii bifuncționali de tip $Pt-Al_2O_3$ cu conținut de metal nobil de 0,2—0,6% greutate, la care

un adaos de Re măreşte durata de stabilitate prin reducerea proceselor de sinterizare şi deci menţinerea unei dispersii bune a metalului, pe cînd conţinuturi de halogen pînă la 1% greutate crează condiţii favorabile de aciditate. Componenta de catalizator $\gamma-Al_2O_3$ folosită în studiul autorilor conţine, conform datelor de literatură, grupe OH de acid Brönsted cît şi centre de acid Lewis, formate din atomi de Al nesaturaţi coordinativ. Nu numai centrele de acid Lewis puternice ci şi grupele OH relativ slab acide pot da interacţiuni cu baze mai tari, cum este NH_3. De aceea a fost studiată desorbţia, cu temperatură programată, a amoniacului şi a apei pe sistemele poroase, catalitice, $Pt/Re-Al_2O_3$. În cazul apei, desorbtograma arată un proces foarte complex. Picurile din domeniile 550—773 K, 773—973 K şi 1050—1073 K se referă la un proces de dehidroxilare care are loc între grupele OH de diferite tipuri. În dependenţă de timpul folosit în instalaţii industriale, la catalizatorii menţionaţi se constată o tendinţă generală de micşorare a grupelor OH îndepărtabile prin dehidroxilare la temperaturi ridicate, tendinţă accentuată mai ales la durate mari de folosire a catalizatorului. În cazul amoniacului, rezultatele obţinute la desorbţia cu temperatură programată duc la concluzia că cea mai mare parte din NH_3 legat prin interacţiunea acid-bază este desorbită în domeniul 400—673 K. Similar desorbţiei apei, se observă o scădere a cantităţii de NH_3 desorbit atunci cînd creşte durata de folosire a catalizatorului în reactor.

HOFFMANN, J., STRELLER, U. şi PETZERLING, W., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 5, mai 1984, p. 194—196.

E.B.

Stabilizarea termică şi modificările structurale şi fizice ale catalizatorilor neplatinici. S-au cercetat modificările structurale şi fazice ale catalizatorilor de cobalt folosiţi pentru oxidarea amoniacului, în urma aplicării unui tratament termic, la temperaturi de 900—920°C. S-a stabilit că în urma tratamentului termic pînă la 900°C se măreşte rezistenţa mecanică a catalizatorilor pe bază de Co_3O_4, iar activitatea acestora nu se modifică semnificativ. La temperaturi de peste 900°C, are loc o transformare fazică, Co_3O_4 trecînd în CoO, ceea ce duce la scăderea activităţii catalitice.

POPOVA, T., STAVRAKEVA, D. şi ZRÎNCEV, I., Him. Ind. (R.P.B.). 56, nr. 4, apr. 1984, p. 164—165.

G.G.

Tendinţe recente în ştiinţa fenomenelor de suprafaţă în legătură cu cataliza eterogenă. Orice consideraţie tratînd cataliza eterogenă trebuie să ia în discuţie trei aspecte principale, şi anume: i) problemele care trebuie rezolvate pentru a îmbunătăţi sau a găsi un catalizator nou pentru o anumită reacţie, într-un mod raţional (neempiric); ii) metodele ce trebuie aplicate sau, eventual, dezvoltate pentru soluţionarea cu succes a problemei de la i); iii) alegerea reacţiei (sistemului) indicate pentru studiul problemei de la i), care de preferinţă trebuie să poată servi şi pentru utilizări viitoare industriale sau de altă natură.

KNOR, Z., Acta Chim. Hung., 115, nr. 3, mart. 1984, p. 289—297.

A.W.

Influenţa catalizatorilor de paladiu asupra desfăşurării reacţiei de reducere a 5-nitrobenzimidazolonei-2 cu hidrogen în fază lichidă. S-a cercetat posibilitatea reducerii cu ajutorul hidrogenului a 5-nitrobenzimidazolonei-2 în fază lichidă, în prezenţa catalizatorilor de Pd/SiO_2, cu un conţinut de 2—5% Pd. Catalizatorii s-au preparat prin impregnarea suportului de SiO_2 cu soluţii apoase de $PdCl_2$ sau $Pd(NH_3)_4.Cl_2$. S-au folosit două tipuri de SiO_2, avînd dimensiunile porilor şi valori ale suprafeţei specifice diferite. S-a stabilit că gradul de transformare a 5-nitrobenzimidazolonei-2 în 5-aminobenzimidazolonă-2 nu depinde de variaţia concentraţiei paladiului între limitele cercetate, dar este influenţat atît de natura suportului, cît şi de cea a compusului chimic folosit pentru producerea catalizatorilor.

KAZMIERCZAK, A., GEBAUER, D. şi PARYJCZAK, T., Przem. Chem., 63, nr. 2, febr. 1984, p. 80—82.

A.W.

Retroaldoliza diacetonalcoolului. Proprietăţile bazice ale Al_2O_3, $AlPO_4$, $AlPO_4-Al_2O_3$, $AlPO_4-SiO_2$ şi SiO_2 au fost studiate prin adsorbţia unor compuşi acizi utilizînd o metodă spectrofotometrică. Concentraţia centrelor bazice de pe suprafaţă variază mult de la un sistem solid la altul. S-a încercat corelarea între activitatea catalitică la retroaldoliza în fază lichidă a diacetonalcoolului şi bazicitatea suprafeţei determinată prin această metodă, aplicată la adsorbţia ireversibilă a diverşilor acizi organici în ciclohexan la 298 K. S-a arătat că bazicitatea totală a catalizatorului este proprietatea cea mai importantă pentru activitatea catalitică la retroaldoliză. Rezultatele experimentale indică o cinetică de ordinul zero cînd centrele acide ale probelor sînt blocate.

CAMPELO, J. M., GARCIA, A., Can. J. Chem., 65, nr. 4, apr. 1984, p. 638—643.

T.S

Deshidratarea şi dehidrogenarea izopropanolului pe oxizi de vanadiu. Transformarea alcoolilor în faza gazoasă, într-un reactor microcatalitic diferenţial, în stare psudostaţionară, este luată ca bază pentru compararea activităţilor catalitice într-un proces de dehidrogenare minor şi un proces dominant de deshidratare în prezenţa catalizatorilor de oxizi de vanadiu în diverse stări de oxidare. Efectele de prereducere şi preoxidare a suprafeţei asupra activităţii probelor şi spectrelor în IR demonstrează implicarea V(IV) în zonele suprafeţei responsabile pentru activitatea de deshidratare şi dehidrogenare. Deosebirile semnificative observate la otrăvirea cu fenol sugerează existenţa unor diferenţe în înconjurarea V(IV) din centrele active specifice pentru reacţia de deshidratare şi cea de dehidrogenare. Observaţiile prin IR şi difracţie de raze X indică producerea suprafeţei catalizatorului dezoxigenat de către vaporii de alcool.

CUNNINGHAM, J., ILYAS, M. şi NUNAN, J., Can. J. Chem., 65, nr. 4. apr. 1984, p. 785—790.

T.S

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea substanţelor organice în aer prin adsorbţie pe solide şi desorbţie termică sau cu solvenţi. Utilizarea aparaturii de determinare a impurificării aerului prin prelevarea automată de probe şi analizarea acestora pe baza proprietăţilor fizico-chimice (absorbţie de raze X, reacţii de chimiluminescenţă sau fluorescenţă etc.) este limitată de sensibilitatea acesteia şi a costului său ridicat. O altă alternativă o constituie reţinerea substanţelor organice prezente ca aerosoli sau vapori pe un filtru sau prin absorbţie în soluţie. Absorbantul solid cel mai frecvent utilizat este cărbunele activ obţinut din coajă de nucă de cocos. De asemenea se foloseşte gel de silice sau materiale specifice unor anumite impurităţi. Solventul de desorbţie este de obicei sulfura de carbon. Desorbţia termică se realizează prin încălzirea în curent de azot a fiolei de recoltare a probelor pînă la 300°C, reţinerea substanţelor desorbite în trapă răcită la −30°C şi analiza prin cromatografie de gaze a fracţiunii lichide colectate.

FERRARI, E., ROLLA, A. şi BALDASSARRI, L. T., Riv. dei Comb., 38, nr. 1. ian. 1984, p. 15—18.

T.S.

Determinarea arseniului din apa potabilă şi din părul uman prin metoda absorbţiei atomice cu generare de hidrură. Pentru generarea de AsH_3 în mediu de acid clorhidric s-a utilizat $NaBH_4$ cu adaos de KI, iar determinarea a fost efectuată în flacără de N_2-H_2, respectiv în cuve de cuarţ încălzite electric. Prin experienţe de adiţie s-a constatat că determinarea nu este perturbată de ionii de sodiu, fier(II) şi azotat, precum şi de acizii humici, nici chiar la concentraţiile cele mai mari intervenite în practică. Probele de păr au fost dezagregate după degresare şi uscare, cu un

amestec de acizi azotic şi sulfuric, adăugîndu-se apoi la el soluţie de perhidrol, iar, în final, oxalat de amoniu. S-a constatat că temperatura favorabilă pentru dezagregare este de 185—260°C, iar randamentul de recuperare de 95—100%. S-a observat o dependenţă între conţinutul de As al apei potabile cercetate şi cel al probelor de păr uman.

BOZSAI, G., CZÉGÉNY, I. şi KÁRPÁTI, Z., Magy. Kém. Lapja, **39**, nr. 3, mart. 1984, p. 121—123.

A.W.

Determinarea, prin cromatografia de lichide de înaltă eficacitate, a etoxichinei din mere. Etoxichina (6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilchinolina) este un produs folosit curent în culturile de fructe, mai ales de mere şi pere, după recoltă. Se propune o metodă de extracţie şi de analiză a reziduului de etoxichină cu ajutorul unei metode de cromatografie de înaltă eficacitate, direct din extractul concentrat de fructe, fără o prealabilă purificare. S-a folosit o coloană cromatografică lichid — solid. Limita de detectare este 2,5 ng, corespunzător cu 0,2 mg/kg de principiu activ din mere. Confirmarea identităţii picului separat prin cromatografie a fost obţinută prin spectroscopie în UV, înregistrînd spectrul de absorbţie a principiului activ separat în timpul analizei, şi prin spectrometrie de masă combinată cu cromatografie lichid — lichid.

VERONA, S., LAZZARINI, C. şi DEL RE, A., Chim. Ind. (Milano), **66**, nr. 2, febr. 1984, p. 78—83.

E.B.

Bazele şi utilizările analizei prin „Flow-injection" (FIA). Conceptul dispersiei controlate (conceptul FIA) a dus la o dezvoltare vertiginoasă în domeniul analizei în curent continuu: limitele acestei dezvoltări nu sînt previzibile, dat fiind că apar mereu noi posibilităţi de utilizare. Pornind de la principiile de bază ale FIA, adică, introducerea unui volum definit de probă într-un curent de soluţie purtătoare, în timpul transportului la detector decurgînd procese de amestecare şi de reacţie între soluţia de probă şi cea purtătoare, timpii de şedere exact reproductibili ai probelor în sistem şi controlul strict al dispersiei zonei de probă, avantajele acestei tehnici analitice pot fi rezumate în felul următor: (a) mărirea productivităţii muncii, (b) reproductibilitate ridicată, (c) efectuarea operaţiilor într-un sistem închis, (d) tehnică de lucru la scară micro. Din marele număr de metode de lucru speciale în condiţii FIA, în articol sînt tratate: 1. tehnica „stopped-flow"-ul, a cărei esenţă constă în menţinerea unui traseu de reacţie foarte scurt. în pofida unor timpi de şedere relativ lungi şi, astfel, a unor randamente ridicate; 2. titrări; 3. tehnica zonelor de amestec („merging zones") şi metoda pompării intermitente; 4. extracţie cu solvenţi, tehnica difuziunii gazelor şi dializa; 5. sisteme FIA „închise" („closed system chemistry"). În articol sînt redate în formă tabelară principalele condiţii de determinare în condiţii FIA a unor componente (substanţa, domeniul de concentraţii, numărul de probe pe oră, modul de detecţie, matricea şi diverse observaţii).

MÜLLER, H. şi MÜLLER, V., Z. Chem., **24**, nr. 3, mart. 1984, p. 81—93.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Modificarea proprietăţilor adsorbtive ale zeoliţilor naturali din Ungaria prin dezaluminare cu fosgen. Autorii au modificat prin metoda de dezaluminare cu fosgen elaborată de ei compoziţia şi structura mordenitului şi clinoptilolitului natural din Ungaria şi au examinat schimbările intervenite în proprietăţile lor adsorbtive. Ei au constatat că, în cazul ambilor zeoliţi, probele fosgenate la 874 K posedă cea mai mare capacitate de adsorbţie pentru N_2, ceea ce se poate atribui mai ales îndepărtării impurităţii de Fe. La temperaturi mai ridicate, reţeaua clinoptilolitică se distruge, în schimb mordenitul rămîne cristalin chiar după o fosgenare la 1073 K. Determinînd entalpia de umectare prin imersie în apă, autorii au constatat că aceasta scade uniform cu creşterea temperaturii de fosgenare, de unde se poate trage concluzia că, prin această metodă, devine posibilă obţinerea unor zeoliţi cu energii superficiale diferite.

HANNUS, I., KIRICSI, I., FEJES, P. şi DÉKÁNY, I., Magy. Kém. Folyóirat, **90**, nr. 3, mart. 1984, p. 135—139.

A.W.

Efectul Mössbauer a ^{119}Sn în sulfuri de staniu produse prin descompunerea termică a SnS_2. Anterior, autorii au examinat sulfurile de staniu produse prin descompunerea termică a SnS_2 şi au identificat Sn_2S_3 ca un intermediar la descompunere. Ei au folosit în acest scop diferite căi de analizare: spectroscopia Mössbauer, analiză termogravimetrică, analiză termodiferenţială, difracţie de raze X etc. În acest studiu, au fost examinate fazele existente de sulfuri de staniu, produse prin descompunerea SnS_2 în curent de azot, folosind spectroscopia Mössbaur pentru identificarea sulfurilor. S-a constatat că fazele existente ale produselor de descompunere a SnS_2 la SnS, atunci cînd raportul S/Sn este mai mic de 1,50, sînt Sn_2S_3 şi $Sn_{1-x}S$. Un nou pic observat în spectrul Mössbauer a sulfurilor de staniu, atunci cînd raportul S/Sn este mai mic de 1,04, este atribuit Sn^{4+} din compusul nestoichiometric $Sn_{1-x}S$. Este explicată structura acestui compus nestoichiometric.

ICHIBA, S. şi KUNITA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 1, ian. 1984, p. 51—63.

E.B.

Cercetări privind obţinerea hidroxizilor de aluminiu de puritate avansată prin metoda electrochimică. S-a cercetat o nouă metodă electrochimică de obţinere a hidroxilor de aluminiu de puritate avansată. Electrolitul s-a preparat prin dizolvarea electrochimică a aluminiului rafinat în soluţii de clorură de amoniu, folosind electrozi de Al pur. Obţinerea hidroxilor de aluminiu s-a făcut în următoarele condiţii de lucru: densitatea de curent 200—1000 A/m²; temperatura 313—353 K; concentraţia NH_4Cl 0,15—3 kmol/l; agitare cu aer purificat. Hidroxizii de aluminiu rezultaţi din proces s-au spălat cu apă deionizată şi s-au uscat în etuvă. Produsele obţinute, care constituie un amestec de $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ amorf şi $Al_2O_3 \cdot H_2O$ cristalin, au o suprafaţă specifică cuprinsă de 150—520 m²/g în funcţie de condiţiile de electroliză.

PRZYLUSKI, J., BOROCH, E., BIESTEK, B. ş.a., Przem. Chem., **63**, nr. 1 ian. 1984, p. 44—47.

G.G

Obţinerea dioxidului de mangan prin oxidare anodică. S-a studiat prepararea dioxidului de mangan prin oxidarea electrochimică a soluţiilor de azotat şi sulfat de mangan. Plăci de plumb şi titan acoperite termic cu dioxid de mangan au fost utilizate drept catod şi, respectiv, anod. Gradul de oxidare a produsului a fost mai mare în cazul utilizării azotatului ca electrolit. În domeniul de concentraţii 6—90 g/l Mn^{2+}, parametrii electrolizei nu se modifică cu concentraţia ionului de mangan. Contaminarea cu cupru, nichel şi cobalt în produs este proporţională cu cea din electrolit. Fierul, titanul şi plumbul din electrozi, pot trece în produs. Temperatura şi densitatea de curent optime au fost de 85——97°C şi, respectiv, 0,5—1,5 A/dm².

KÖVECSES, J., ÓVÁRI, F. şi KALDI, P., Hung. J. Ind. Chem., **11**, nr. 4, 1983, p. 321—328.

T.S.

Extracţia toriului(IV) din soluţii apoase de acid azotic cu tri-izo-amil-fosfat (TAP). Solventul produs în India, tri-izo-amil fosfatul (TAP), obţinut din uleiul de fuzel, un produs secundar al industriei de alcool din India, a fost utilizat cu succes pentru extracţia toriului (IV) din soluţii apoase de azotat. Extracţia maximă a acestui metal are loc în două condiţii diferite: la 5,5 M $[H_3O^+]$ s-au extras 94% din Th(IV) folosind 55% TAP în tetraclorură de carbon

(vol./vol.), iar la o aciditate mai mică, în domeniul de *p*H de 4,06—4,5, chiar 18% TAP în CCl_4 extrage Th(IV) aproape cantitativ. S-a studiat şi se discută efectul unor parametri ca $[H_3O^+]$ [Th (IV)] şi diluantul pentru TAP. S-a constatat că, în cazurile mentionate, speciile eventual extrase în faza organică sînt dizolvate şi trisolvatate la *p*H = 4,06 şi $[H_3O^+]$ = = 5,5 M, respectiv. Se propune un mecanism al extracţiei în cele două condiţii.

JAISWAL, S. şi RUPAINWAR, D. C., Acta Chim. Hung., **115**, nr. 3, mart. 1984, p. 261—267.

A.W.

Chimia oxizilor metalici micşti de taliu. Oxizii metalici micşti de taliu sînt utilizaţi pe scară largă în industrie drept catalizatori, ca electroliţi în stare solidă, materiale refractante, pigmenţi necorosivi, combustibili nucleari, componente electronice. Lucrarea prezintă, într-o manieră comprimată, date de literatură referitoare la chimia oxizilor metalici micşti care conţine TL (I) şi Tl (III) punînd accentul pe clasificarea lor, prepararea, structura cristalină, proprietăţile lor electrice şi magnetice. Clasificarea este făcută după starea de oxidare a taliului. Sînt tabelate exemple de cele două tipuri de oxizi indicîndu-se şi referinţele corespunzătoare. De asemenea sînt tabelate date privitoare la proprietăţile fizico-chimice şi asupra structurii cristaline.

DUBEY, B L. şi TIWARI, B. N., J. Scient. Ind. Res., **42**, nr. 9, sept. 1983, p. 499—507.

T.S.

Cercetări privind extracţia uraniului din acidul fosforic cu ajutorul acizilor nonilfenilfosforici. S-a cercetat extracţia uraniului U (VI) din acidul fosforic de extracţie cu ajutorul acizilor nonilfenilfosforici, preparaţi prin fosforilarea nonilfenolului. Extracţia uraniului se face cu soluţii de 0,15—0,20 mol/l acizi nonilfenilfosforici în petrol, la temperaturi pînă la 40°C. Materia primă cea mai indicată pentru extracţie a constituie H_3PO_4 cu o concentraţie de circa 28% P_2O_5. Procedeul se poate aplica cu succes în condiţiile tehnice uzuale de producere a H_3PO_4, din soluţii care conţin 0,1—0,3% Fe (II). Procedeul este însă deranjat de prezenţa sulfurilor.

GÓRECKI, H. şi GÓRECKA, H., Prezm. Chem., **63**, nr. 1, ian. 1984, p. 34—37.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţii ale semicarbazonelor cu clorura de bis(ciclopentadienil)-titan (IV). Interesul pentru chimia complecşilor cu metale de tranziţie ai semicarbazonelor se explică prin utilizările acestora ca insecticide, stabilizatori şi reactivi analitici. În prezentul articol se descriu reacţiile clorurii de bis (ciclopentadienil) titan (IV), (Cp_2TiCl_2), cu semicarbazonele mono- şi dibazice în tetrahidrofuran (raport molar 1:1) în prezenţa trietilaminei, la temperatura camerei. Cu semicarbazonele monobazice (derivate prin condensarea semicarbazidei cu aldehide/cetone), cum sînt cele ale acetonei, (AcScH), acetofenonei (AcPhScH), benzofenonei, (BzPhScH), etilmetilcetonei, (EMScH), izobutilmetilcetonei, (i-BuMeScH), ciclopentanonei, (CyPScH), ciclohexanonei, (CyHxScH), furfuraldehidei, (FScH), benzaldehidei, (BAScH) şi cinemaldehidei, (CinAScH), Cp_2TiCl_2, reacţionează cu formarea unor derivaţi de tipul $[Cp_2TiCl(Sc)]$, unde [Sc]— este anionul semicarbazonei monobazice corespunzătoare. Reacţiile Cp_2TiCl_2 cu semicarbazonele dibazice (derivate de la hidroxi-aril-aldehide), ca cele ale salicilaldehidei, ($SASc'H_2$) şi vanilinei, ($VanSC'H_2$), furnizează produsul de tipul $[Cp_2Ti(Sc')]$, unde $[Sc^{-2}]$ este anionul semicarbazonei dibazice corespunzătoare. Aceşti complecşi au fost caracterizaţi pe baza analizei elementare, a măsurătorilor de conductanţă electrică şi a datelor spectrale (IR, RMN si electronic).

KHER, S., KUMARI, V. şi KAPOOR, R. N., Acta Chim. Hung., **115**, nr. 2, febr. 1984, p. 159—165.

A.W.

Prepararea feromonului sexual al bohocilor de varză (Mamestra Brassicae L.) În introducerea articolului se prezintă noţiuni generale despre feromoni şi se arată că utilizarea feromonilor de insecte face posibilă o micşorare considerabilă a consumului de insecticide tradiţionale şi toxice, alături de o combatere mai raţională şi mai eficace a lor. Aceste substanţe active se folosesc în cantităţi mici, se descompun cu uşurinţă în mediul înconjurător, nu sînt toxice şi au efecte selective. Se descrie apoi o metodă simplă pentru sinteza componentei principale a feromonului sexual al bohocilor de varză (M. brassicae L.), şi anume, a (Z)-11-hexadecen-1-il-acetatului. Materia primă pentru această metodă este acidul 10-undecenic uşor accesibil. Prin esterificare, reducere şi acetilare, acesta dă acetatul de 10-undecen-1-il-. Prin hidroborurarea acestui din urmă compus s-a obţinut acetat de 11-hidroxi-1-undecil care a fost oxidat la aldehida corespunzătoare. Reacţia Wittig stereoselectivă a aldehidei a furnizat produsul urmărit.

ÚJVÁRY, I., Magy. Kém. Lapja, **39**, nr. 3, mart. 1984, p. 124—126.

A.W.

Sinteza, proprietăţile fizico-chimice şi activitatea Budipinei şi compuşilor înrudiţi, 4,4-difenilpiperidinici. Derivaţii piperidinei, şi în special 3-aroil-4-aril-4-hidroxipiperidinele, care pot fi substituiţi variat pe scară largă la atomul de azot prin reacţia cu benzen în condiţii Friedel-Crafts conduc la o serie de 1-alchil-4,4-difenilpiperidine. Se discută parametrii fizico-chimici care sînt importanţi pentru transportul şi distribuţia medicamentului în cazul derivatului 1-*terţ*-butil (budipină). Absorbţia rapidă a acestui medicament este indicată de mărimea coeficientului de permeabilitate a transportului pasiv prin membranele de colodiu artificial, fosfolipidice. Potrivit testărilor biologice, majoritatea compuşilor posedă o marcată acţiune antiparkinsoniană.

SCHAEFER, H. ş.a., Arzneim.-Forsch./Drug. Res., **34**, nr. 3, mart. 1984, p. 233—240.

M.M.

Proprietăţile fizico-chimice şi stabilitatea unui nou agent pozitiv inotrop, 3,4-dihidro-6-[4-(3,4-dimetoxi-benzoil)-1-piperazinil]-2-(1H)-chinolinonă (OPC-8218). Sintetizat în 1983, noul agent initrop a fost analizat de autori, din punctul de vedere al proprietăţilor sale fizico-chimice care reliefează că: benzile caracteristice de absorbţie în IR corespund la vibraţiile grupării CH_2, o bandă puternică apare la o altă lungime de undă fiind atribuită vibraţiei grupării C=O, iar benzile de absorbţie la lungimi de undă sub valoarea celorlalte corespund vibraţiilor ciclului fenilic; în spectrul în UV, în care absorbţia maximă, a fost înregistrată la o lungime de undă de aproximativ 264 nm şi în limite de *p*H cuprinse între 7 şi 12, creşterea absorbanţei şi variaţiile ce au loc sînt induse de protonizarea ciclului piperazinei. Rezultatele privind spectrul RMN, spectrul de masă şi cel de difracţie ca şi spectrele referitoare la analizele termală, termogravimetrică, solubilitate, cantitativă (prin titrimetrie şi analiză cromatografică în fază lichidă de înaltă performanţă), stabilitate sînt prezentate tabelar şi grafic. Condiţiile analitice pentru studiul stabilităţii au fost determinate utilizînd substanţe înrudite cu OPC-8112 3,4-dihidro-6-piperazinil-2(1H)-chinolinonă (OPC-8230), acid veratric (VA) şi esterul etilic al acidului veratric (VAEE), prin cromatografie

în strat subţire sau cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă.

SCHIMIZU, T. ş.a., Arzneim. Forsch./Drug. Res., **34**, nr. 3a, mart. 1984, p. 334—341.

M.M.

Complecşi de calciu ai derivaţilor de xantină: un nou aspect al modului de acţiune a medicamentelor active hemoreologic. Se descriu sintezele a cinci complecşi de calciu ai următorilor derivaţi de xantină: 3,7-dimetil-1-(5-oxohexil)-xantină(pentofilina); 1-(5-hidroxietil)-3,7-dimetil-xantină; 3-metil-1-(5-oxohexil)-7-propilxantină(propentofilină); 1-hexil-3,7-dimetilxantină(pentifilina); 1,3,7-trimetil-xantină(cafeina). Pentru sintezele respective se folosesc două procedee: A: soluţia de tiocianură de calciu în metanol se aduce treptat peste o soluţie a derivatului de xantină într-un ester al acidului acetic/metanol, la refluxare; amestecul se încălzeşte trei ore, se răceşte la temperatura camerei; precipitatul se separă, se recristalizează dintr-un amestec de ester al acidului acetic/metanol sau eter de petrol. B: dacă substanţa care precipită la răcire, dacă după perioada de reacţie este totuşi xantina, filtratul se evaporă la uscare şi reziduul se cristalizează dintr-un ester al acidului acetic sau eter de petrol. Complecşii obţinuţi au fost caracterizaţi prin spectrul de RMN, spectroscopie în IR şi analize uzuale.

ELBEN, N. şi SCHRÖER, Arzneim.-Forsch./Drug. Res., **34**, nr. 3, 1984, p. 253—255.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Program pe calculator pentru calcularea căderii de presiune. Este prezentat un program pe calculator pentru calcularea rapidă a căderii de presiune în curgerea a două faze pe conducte. Acesta este scris în limbajul BASIC pe un calculator cu imprimantă, dar poate fi modificat uşor pentru utilizarea fără imprimantă. Pentru curgerea unei singure faze căderea de presiune pentru conducte de oţel se calculează cu ecuaţia lui Darcy. Pentru curgerea a două faze s-au folosit corelaţiile lui Baker şi Lockhart-Martinelli. Domeniul de curgere este determinat cu ajutorul programului utilizînd diagrama Baker simplificată, în care cele 7 tipuri convenţionale de curgere sînt grupate în numai 4 zone. Domeniile de curgere ondulatorie şi stratificată sînt rare şi apar numai de-a lungul conductelor orizontale. Curgerea cu deplasare totală este de asemenea omisă din program fiind numai rar întîlnită.

SOLIMAN, R., Hydroc. Process., **63**, nr. 4, apr. 1984, p. 155—157.

T.S.

Modele şi metode de calcul pentru scăderea bruscă de presiune în sisteme de reacţii gaz/vapori-lichid. Reactoarele chimice, recipientele pentru gaze sub presiune sau lichefiate, cît şi alte aparate sub presiune, ca protecţie contra unei creşteri necontrolate de presiune, sînt prevăzute cu dispozitive independente de siguranţă, cum sînt ventilele de siguranţă sau discuri de siguranţă, care, prin eliberarea la timp a unei secţiuni de descărcare a presiunii, permit ieşirea de masă şi, deci, de energie din porţiunea periclitată a instalaţiei şi limitează, respectiv micşorează, astfel presiunea din aparat. La destinderea bruscă a sistemelor gaz/vapori-lichid se produce deseori o vaporizare prin destindere şi ca urmare o barbotare a conţinutului recipientului, uneori chiar o scurgere a unui amestec bifazic prin conducta de purjare. Întregul proces de scăderea bruscă de presiune, prin suprapunerea proceselor fluido- şi termodinamice şi a celor de cinetică de reacţii, este extrem de complex. În plus lipsesc multe cunoştinţe de detalii, astfel încît pînă în prezent nu există un procedeu general de calcul pentru dimensionarea exactă a secţiunilor de descărcare a presiunii numai pe bază de date de materiale, geometrice şi de funcţiune. Pentru reprezentarea şi evaluarea stadiului actual de cunoştinţe sînt explicate în articol diferitele etape şi cele mai importante procese termohidraulice în timpul scăderii de presiune la sisteme gaz/vapori — lichid, pe baza cercetărilor experimentale modelare efectuate de autori. În continuare sînt prezentate, în mod comparativ cu rezultatele experimentale proprii, diferite procedee indicate în literatură pentru măsurarea secţiunilor de descărcare a presiunii în sisteme de reacţii, în lumina proceselor fluido- şi termodinamice. În final sînt menţionate pe scurt greutăţile care mai trebuie învinse la stabilirea unui procedeu de calcul general şi sigur.

FRIEDEL, L. şi PURPS, S., Chem.-Ing.-Tech., **56**, nr. 5, mai 1984, p. 361—369.

E.B.

Studiu asupra proceselor în membrane sub gradient termic. Un transfer selectiv de masă poate fi realizat prin aplicarea unui gradient termic prin membrane microporoase. Fenomenul este legat de difuziunea lichidelor şi vaporilor prin medii poroase. Autorii au efectuat un studiu în vederea stabilirii parametrilor fizici care controlează acest proces. În acest scop au folosit membrane de teflon de tip comercial, mai ales membrane produse de Gelman. Sînt discutate rezultatele experimentale relative la influenţa naturii membranei, gradului ei de porozitate, concentraţiei soluţiilor folosite, gradienţilor termici şi temperaturii absolute asupra factorilor de separare şi fluxurilor. Se conclude că buna rezistenţă chimică şi mecanică a membranelor microporoase hidrofobe şi cu joasă conductibilitate termică necesare în proces, simplitatea procesului însuşi, micile salturi termice necesare, costurile reale extrem de joase fac procesul deosebit de interesant.

DRIOLI, E., CHLUBEK, N. şi PUNZO, A., Chim. Ind. (Milano), **66**, nr. 3, mart. 1984, p. 147—152.

E.B.

Un model matematic pentru studiul procesului de formare a membranelor plane asimetrice. Membranele asimetrice, mult folosite în ultrafiltrări şi osmoze inverse, sînt formate dintr-un strat superficial subţire, compact şi dotat cu proprietăţi selective, peste un strat mai gros, care este responsabil de rezistenţa mecanică a membranei. Asemenea membrane se obţin în genere prin inversiuni de faze dintr-o soluţie polimerică, cu ajutorul unui proces în mai multe etape, şi sînt influenţate fie de proprietăţile intrinsece ale miscelei polimere fie de condiţiile operative. Pentru aprofundarea cunoştinţelor de bază necesare la prepararea unor membrane plane asimetrice, autorii au recurs la un model matematic. Folosirea acestui model matematic, care simulează evaporarea solventului dintr-un sistem binar solvent-polimer, permite urmărirea dinamicii inversiunii de faze ale amestecului, punînd în evidenţă rolul diverselor variabile ale procesului. Teoria volumului liber a făcut posibilă o analiză a rezultatelor în termenii proprietăţilor intrinsece ale polimerului şi solventului, obţinîndu-se relaţii generale referitoare la rezultatele experimentale.

CASTELLARI, C. şi OTTANI, S., Chim. Ind. (Milano), **66**, nr. 3, mart. 1984, p. 153—159.

E.B.

Reometre şi agitatoare de măsură pentru cercetarea vopselelor şi lacurilor. Datorită multiplelor posibilităţi de folosire a unor aparate de măsură ca reometre şi agitatoare de măsură au putut fi cercetate proprietăţile reologice şi de amestecare din industria lacurilor şi vopselelor şi rezolvate numeroase probleme, în mod raţional şi cu valorificare optimă a investiţiilor financiare. Deoarece atît comportarea de vîscozitate, cît şi cea la amestecare pot fi studiate prin măsurarea momentului de rotaţie, la diferite turaţii, au fost construite aparate pentru măsurarea momentului de rotaţie — „sistem Bruss" — care sînt robuste şi pot fi aplicate universal. Sînt discutate aceste aparate şi posibilităţile lor de folosire.

BRUSS, H. K., Farbe Lack, **90**, nr. 5, mai 1984, p. 374—376.

E.B.

Domeniul de aplicare a materialului sticlă în tehnica instalațiilor. Materialele pentru instalațiile din industria chimică și cea farmaceutică trebuie să răspundă la diferite cerințe. În cadrul acestui profil de cerințe, sticla, în forma ei specială de sticlă de borosilicat, reprezintă astăzi un material recunoscut. Patru puncte de vedere sînt hotărîtoare pentru folosirea sticlei de borosilicat: stabilitatea, aproape universală, la coroziune, concomitent cu o mare rezistență termică; transparența părților de aparatură, care permite urmărirea desfășurării procesului; suprafață netedă, lipsită de pori; un aspect economic. În prima parte a articolului sînt prezentate proprietățile sticlei de borosilicat și caracteristicile ce o fac adecvată pentru construcția de aparate din sticlă. În partea a doua din articol sînt discutate domeniile de procese în care se poate introduce sticla de borosilicat, completîndu-se tabloul cu aplicații unde, datorită unor anumite proprietăți ale materialelor, trebuie să se recurgă la combinații cu alte materiale, de obicei stabile la coroziune, ca electrografit, tantal, titan sau zirconiu.

PILHOFER, T., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 4, apr. 1984, p. 299—305.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Scăderea consumurilor de energie în instalații industriale de producere de NH_3 prin recuperarea căldurii în sistemul de căldură reziduală. La începutul anilor 60 s-a remarcat o dezvoltare revoluționară în domeniul fabricării de NH_3, anume introducerea unor instalații gigant. Cauza nu a fost noi alternative de procedee chimice ci considerații economice și progrese în domeniul construcțiilor de aparate și mașini. Introducerea primei generații de instalații gigant a început în S.U.A. și a atins Europa cîțiva ani mai tîrziu. În timp ce în S.U.A., din cauza costurilor mici de energie, construcția de aparate a urmărit în primul rînd micșorarea costurilor instalațiilor, în Europa, ca urmare a costurilor relativ ridicate de energie, s-a pus accent pe reducerea consumurilor de energie. La finele anilor 60, cîteva din instalațiile pentru fabricarea de NH_3 în Europa au dispus de caracteristici economisitoare de energie, ca: presiune de vapori ridicate și temperaturi mari (125 bar, 525°C); temperaturi mici ale gazelor reziduale la intrare în coș (135°C); valorificare cît mai înaintată a căldurii reziduale din proces. În modul acesta s-a putut realiza un indice de consum specific de 33,5 GJ/t NH_3. Căldura reziduală rezultată din proces se obține principial în patru locuri: de la gazele arse, după reformatorul primar; de la gazul de proces, după reformatorul secundar; între convertizarea la temperatură normală și cea la temperatură joasă; de la sinteza de NH_3, după reactorul de NH_3. În timp ce în canalul pentru gaze arse, după reformatorul primar, domnesc condiții tipice de cazan, și ca atare se pot folosi construcții tipice de cazan, pentru aparatele pentru recuperarea căldurii după reformatorul secundar și din sinteza de NH_3 nu există aparate similare în alte domenii ale tehnicii. Construcțiile folosite în acest scop sînt prezentate detaliat în articol.

WEBER, H., GRAEVE, H. W., HERBORT, H.-J. și MARSCH, H.-D., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 5, mai 1984, p. 356—360.

E.B.

Dezvoltări și tendințe în producția de hidrogen. Din cauza energiei de legătură mari a apei, calea cea mai avantajoasă din punct de vedere energetic și economic a rămas pînă azi obținerea hidrogenului din hidrocarburi. În acest scop se recurge înainte de toate la reformarea cu vapori de apă, urmată de purificarea gazelor prin adaptare de oscilații de presiune. Cantități mari de hidrogen pot fi produse în mod avantajos ca preț și din reziduuri de la rafinării, în instalații de oxidare parțială. O sursă de hidrogen puțin luată în considerație pînă acum o constituie gazele reziduale bogate în hidrogen de la cocserii, din industria chimică și petrochimică și de la rafinării. Mai ales adsorbția cu oscilații de presiune, dar și alte procedee de purificare a gazelor oferă posibilitatea obținerii din aceste gaze a unui hidrogen ieftin, unul din principalele produse intermediare ale industriei chimice.

LOHMÜLLER, R., Chem. Ind., 107, (XXXVI), nr. 3, mart. 1984, p. 147—151.

A.W.

Cheltuielile obținerii hidrogenului — Noi metode de precalcul și rezultate. În legătură cu lipsa și scumpirea purtătorilor de energie, hidrogenul ca materie primă pentru chimie și ca vector de energie a dobîndit de cîțiva ani un interes sporit. Au fost inițiate metode tehnice multiple pentru obținerea și utilizarea hidrogenului. Se preconizează o importanță puternic crescîndă a hidrogenului ca purtător de energie și se apreciază că, în final, el va avea chiar un rol central ca vector de energie, alături de curentul electric. Referatul de față tratează pe de o parte o nouă metodă de precalcul bazată pe date termice, iar pe de altă parte sînt calculate prețurile hidrogenului în cazul unor materii prime diferite, abordîndu-se și problema valorificării hidrogenului rezultat ca subprodus. Pentru o instalație de 100 000 m^3N H_2/an au fost precalculate cheltuielile de investiții prin metoda Gaensslen, care și-a dovedit utilitatea și pentru instalațiile din industria organică. Conform acestei metode, cheltuielile de investiții pot fi estimate, fără necesitatea unei dimensionări și a calculării elementelor de aparatură, doar pe baza unei relații empirice a proporției cantității globale de energie pierdută, așa încît trebuie determinate numai bilanțul de materiale și de energie, respectiv eficiența termică. Dintre principalele prognoze făcute, în articol se menționează următoarele: costul hidrogenului prin electroliză este mai mult de dublu față de cel pe bază de huilă și aproape de trei ori mai mult decît pe bază de gaz metan. Vor funcționa puține instalații electrolitice mai mari în lume, pentru producția de hidrogen în scopul sintezei amoniacului, și anume, pe bază de hidrocentrale. Se speră într-o reducere pe viitor a prețului hidrogenului electrolitic prin noile tehnologii utilizînd electroliți solizi sau electroliza la temperaturi ridicate, în fază de vapori.

SCHULZE, J. și GAENSSLEN, H., Chem. Ind., 107, (XXXVI), nr. 3, mart. 1984, p. 135—140.

A.W.

Perspectivele industriei mondiale de sodă calcinată. Se analizează caracteristicile fundamentale ale producției de sodă calcinată pe plan mondial și în principalele țări producătoare și se dau statistici ale producției și prognoza pînă în anul 1995. În urma datelor analizei economice și ale prognozei, se estimează că procedeul clasic Solvay de producere a sodei calcinate, nu-și va putea menține pe viitor poziția predominantă, deoarece acest procedeu devine din ce în ce mai neeconomic datorită consumurilor energetice ridicate pe care le implică, precum și a dificultăților legate de depozitarea deșeurilor.

LESZCZYNSKI, S., Chemick R.P.P., 37, nr. 1, ian. 1984, p. 8—13.

G.G.

ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Influența elementelor pămînturilor rare asupra vitezei de hidratare a sulfatului de calciu semihidrat în soluții de acid fosforic. S-a stabilit că prezența elementelor pămînturilor rare, chiar și în cantități foarte mici (0,01—0,08%) provoacă o încetinire sensibilă a procesului de hidratare a $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ pînă la gips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ceea ce creează o serie de dificultăți în tehnologia îngrășămintelor fosfatice. Acțiunea cea mai puternică o exercită ionii Ce^{3+}, cea mai slabă — ionii La^{3+}. În vederea desfășu-

rării normale a procesului de separare a gipsului, se recomandă ca pămînturile rare să fie eliminate din proces înainte de reactorul pentru hidratarea $CaSO_4 \cdot 1/2\,H_2O$.

SZCZEPANIK, A. şi ZIELINSKI, S., Przem. Chem., 63, nr. 2, febr. 1984 p. 97—99.

G.G.

Aspectele practice ale procesului de activare mecanică a materiilor prime fosforoase. Activarea mecanică a materiilor prime fosforoase se realizează în diferite tipuri de mori, ca: mori vibratoare; cu jet; centrifuge — planetare. S-a stabilit experimental că apatitele şi fosforitele, după măcinare în tipurile de mori arătate, se activează din punct de vedere chimic, căpătînd caracteristici crescute de îngrăşămînt. Se descrie procedeul de obţinere a îngrăşămintelor complexe de tipul NPK prin procedeul mecano-chimic. Se arată că prin aplicarea procedeului de activare mecanică în mori a fosfaţilor se pot realiza o serie de avantaje tehnologice importante.

LASIEWICZ, K., Chemick (R.P.P.), 37, nr. 2, febr. 1984, p. 34—37.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Clasificarea prin cromatografie de gaze a materiilor prime provenite de la piroliză. Caracterizarea materiilor prime provenite de la piroliză se face printr-o serie de date referitoare la densitate, comportare la fierbere, indicele de refracţie, cifra de brom etc. O valoare empirică care dă imediat indicaţie cu privire la potrivirea unor fracţiuni de hidrocarburi cu puncte de fierbere ridicate, provenite din ţiţei, ca produse rezultate prin piroliză este valoarea BMCI. Aceasta reprezintă o corelaţie între densitate, comportare la fierbere şi constante empirice, conform formulei:

$$BMCI = \frac{87552}{T_E} + 473{,}7 \cdot d_{15{,}6}^{15{,}6} - 456{,}8$$

unde T_E reprezintă temperatura de fierbere Engler medie, în °Rankine (= 1,8 T, în K), iar $d_{15{,}6}^{15{,}6}$ se referă la densitatea relativă la 15,6°C. Pentru stabilirea punctului de fierbere mediu, autorii au recurs la distilarea simulată prin cromatografie de gaze, urmată de recalculare pe curba de fierbere Engler. Metoda distilării simulate a fost aplicată de autori la stabilirea curbelor de fierbere pentru opt fracţiuni de hidrocarburi cu puncte de fierbere ridicate, pentru care stabilirea punctelor de fierbere prin metode convenţionale este foarte anevoioasă. Valorile BMCI calculate pe această cale concordă cu valorile determinate pe alte căi.

BITTRICH, H.—H. şi ZYCHLINSKI, W., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 5, mai 1984, p. 196—197.

E.B.

Cercetarea influenţei impurităţilor de benzoat de metil şi izoftalat de dimetil asupra procesului de oxidare catalitică a *p*-xilenului. S-a urmărit cu ajutorul analizelor chimice şi a cromatografiei în gaze, influenţa pe care o au produsele secundare ale reacţiei în procesul de obţinere a tereftalatului de dimetil. A fost pusă în evidenţă influenţa cantităţilor de benzoat de metil şi izoftalat de dimetil asupra randamentului produsului finit, stabilindu-se că creşterea conţinutului de impurităţi pînă la 25% duce la o scădere proporţională a vitezei reacţiei de formare a tereftalatului. La un conţinut de produse secundare de peste 25%, acestea au o acţiune inhibitoare asupra reacţiei principale şi viteza de reacţie suferă o scădere bruscă.

KENAROV, D. şi ANGHELOV, D., Him. Ind. (R.P.B.), 56, nr. 4, april. 1984, p. 163—164.

G.G.

Betainele-sinteză, proprietăţi, utilizări. Se descriu structura şi proprietăţile fizico-chimice ale betainelor, compuşi care posedă caracteristici superficial-active deosebite, fapt care le lărgeşte continuu domeniile de utilizare. Se dau metodele industriale de sinteză, aplicate în prezent pe plan mondial, pentru producerea betainelor şi se indică domeniile de utilizare specifice pentru diferite tipuri de betaine (cosmetică, industria săpunurilor, farmaceutică, protecţie anticorosivă).

BIELOWSKI, P. şi DUTKIEWICZ, Z., Chemik (R.P.P.), 37, nr. 1, ian. 1984, p. 1—4.

G.G.

MEDICAMENTE

Granulatoare rotative — Evaluarea procesului tehnologic al fabricaţiei utilizînd un concept experimental la nivel industrial. Cunoscîndu-se avantajele medicamentelor conţinînd particule sferice de o anumită mărime, în special la condiţionarea de forme farmaceutice retard, de uz oral, se arată posibilitatea obţinerii acestor particule sferice în aşa-numitele granulatoare cu rotor. Partea de jos a rotorului determină mişcarea materialului în spirală. Soluţia-liantă şi pulberea necesară obţinerii de pelete — formă de condiţionare potrivită pentru combinaţiile de medicamente care ridică probleme de incompatibilitate sau cînd medicamentele trebuie să fie eliberate la diferite viteze — sînt adăugate continuu, prin atomizare sau cu ajutorul unui pulverizator. Particulele sînt uscate printr-un curent de aer trecut prin spaţiul dintre baza rotorului şi statorul peretelui malaxorului. Conceptul experimentat este comparat indirect cu tehnologiile efectuate într-un granulator în strat fluidizat şi în unul centrifugal. Sînt evaluate influenţele a trei parametri testaţi: vitezele de atomizare a soluţiei de liant, adăugarea de pulbere şi viteza de rotaţie, asupra randamentului, densităţii, rezistenţei la rupere, geometriei şi suprafeţei peletelor obţinute. Analizînd în cazul fiecărei metode tehnologie cîte două concepte experimentale, se conclude că ambele tipuri de granulatoare scurtează procesul de fabricaţie şi reprezintă o îmbunătăţire majoră a producţiei de pelete.

GAJDOS, B., Drugs Made in Germany, 27, nr. 1, 1984, p. 30—36.

M.M.

LACURI ŞI VOPSELE

Dispersarea de pigmenţi în lacuri cu ajutorul unei mori cu bile şi agitator. 2. Etapa de mărunţire în timpul dispersării de pigmenţi şi materiale de umplutură în lacuri într-o moară cu bile şi agitator, a fost cercetată pe baza a trei factori: durata dispersării (influenţa factorului timp) probabilitatea ca un aglomerat de pigmenţi să ajungă în [illegible] aparatului într-o situaţie de solicitare (influenţa geometrică) şi probabilitatea ca la realizarea premizei anterioare să mai existe suficientă densitate de forţă ca să învingă forţele de aderenţă în aglomeratele de pigmenţi (influenţa energetică). Menţinîndu-se constante cîte doi din cei trei factori şi variindu-se al treilea factor se pot deduce curbele de dezvoltare a proprietăţilor în dependenţă de forţa de agitare mecanică. În prima aproximaţie, aceste curbe sînt caracterizate printr-o valoare finală, independentă de forţă, şi o urcare iniţială a curbelor de dezvoltare. Urcarea iniţială are dimensiunea unui randament de forţă şi reprezintă o măsură care să indice cît din forţa de agitare mecanică introdusă este folosită pentru procesul de dispersare. S-a constatat că durata de dispersare şi dispoziţia geometrică limitează procesul de dispersare în moara cu bile şi agitator, în timp ce în cele mai multe cazuri este trecută

suficientă putere de la axul de amestecare la materialul de măcinat. Probabilitatea ca un aglomerat de pigmenţi să ajungă în spaţiul aparatului într-o situaţie de solicitare limitează cel mai mult succesul la dispersare; energia are aici un rol secundar.

WINKLER, J. şi DULONG, L., Farbe Lack, **90**, nr. 5, mai 1984, p. 355—360.

E.B.

PETROCHIMIE

Prelucrarea fracţiunilor grele. Fracţiunile grele de la distilarea petrolului şi uleiurile neconvenţionale de la recuperarea avansată a petrolului şi şisturilor bituminoase prezintă unele proprietăţi similare, mai ales curbele de distilare, avînd caracteristici individuale distincte. Comparativ cu petrolul de compoziţie medie, acestea au vîscozitate mai mare, conţinut de sulf, metale şi asfaltene mai ridicat, punct mediu de fierbere mai mare şi raport H/C mai mic. Producerea de fracţiuni distilate necesită prelucrarea în vederea îmbunătăţirii proprietăţilor, îndeosebi a raportului C/H. Procesele prin care se realizează aceasta pot fi procese cu sau fără hidrogenare, catalitice sau termice, de cracare etc. Lucrarea face o trecere în revistă a diferitelor variante realizate la scară experimentală, pilot sau industrială.

SCHUETZE, B. şi HOFMANN, H., Hydroc. Process., **63**, nr. 2, febr. 1984, p. 75.

T.S.

COROZIUNE

Factori electrochimici care influenţează coroziunea oţelului protejat. La o încărcare permanentă sau predominantă prin soluţii de electrolit, protecţiile anticorosive pe oţel pot fi expuse nu numai permeaţiei componentelor corosive ale mediului ci şi unor factori electrochimici. Sînt posibile următoarele fenomene de coroziune, dependente de potenţial: submigraţiunea alcalină, în stratul protector, cauzată de producerea de ioni OH^-, şi a cărei adîncime creşte la mărirea polarizării catodice; formarea unui element cauzată de deteriorarea stratului protector; formarea de bule pe cale electrochimică. Sînt discutate cauzele, acţiunea şi factorii de influenţă, precum şi importanţa factorilor electrochimici pentru protecţia anticorosivă.

SCHWENK, W., Farbe Lack, **90**, nr. 5, mai 1984, p. 350—355.

E.B.

POLUARE

Descompunerea oxizilor de azot. Industria de acid azotic poluează atmosfera cu mari cantităţi de oxizi de azot (NO_2, NO şi N_2O), în zone foarte localizate, concentraţiile fiind cuprinse între 500 şi 2000 p.p.m. Pentru reducerea conţinutului de oxizi de azot în efluenţii gazoşi înainte de ajungerea lor în atmosferă sînt utilizate diferite metode. Lucrarea prezintă o metodă de descompunere a oxizilor de azot în elemente cu ajutorul azotului activ, la presiune atmosferică. Se constată că pentru producerea azotului activ prin descărcări în domeniul microundelor se realizează un consum mic de energie. Reducerea consumului de energie este favorizată de introducerea NO_x într-o zonă a generatorului de azot activ în care concentraţia de atomi de azot este maximă.

DESSAUX, O., GOUDMAND, P. Can. J. Chem., **62**, nr. 4, april. 1984, p. 667—670.

T.S.

Procedee de recuperare pentru solvenţi organici. În urma miilor de tone de benzină şi solvenţi emise anual în atmosferă, mediul ambiant este poluat într-o măsură intolerabilă şi rezultă daune considerabile pentru întreprinderi şi economia naţională. Datorită preţului crescînd al solvenţilor, recuperarea acestora este economică chiar dacă concentraţiile lor în aerul evacuat sînt relativ mici. În acest scop există, abstracţie făcînd de arderea solvenţilor, patru procedee, care sînt prezentate în articol, cu avantajele şi dezavantajele lor, şi anume: 1. Condensarea indirectă; aceasta este avantajoasă numai la epurarea parţială a gazelor reziduale cu o concentraţie ridicată de solvenţi sau la epurarea suplimentară a curenţilor de gaze cu concentraţii mici de solvenţi. 2. Absorbţie, respectiv spălarea; ea este indicată, cînd lichidul de spălare cu solvenţii absorbiţi pot fi introduşi în producţie direct, fără coloană de stripare. 3. Adsorbţie; avantajele ei sînt conţinutul final redus de solvenţi şi capacitate mare de preluare, iar dezavantajele, cheltuielile mari de investiţii şi de regie, pericolul de incendiu, necesarul mare de spaţiu, posibilitatea unor pierderi mari în producţie şi coroziune. 4. Condensarea directă cu avantajele, cheltuieli mici de investiţii şi de regie, lipsa de ape reziduale, funcţionare continuă, conţinut final reglabil de solvenţi în gaze, cantităţi mici de gaze, lipsa pericolului de înfundare, economia de energie prin efectul de absorbţie şi cu dezavantajele, limitarea la grade mari de încărcare a gazelor, recircularea gazelor inerte pentru evitarea pericolului de explozie, operaţii sub presiune şi depresiune, îndepărtarea incompletă a solventului din gaze.

NITSCHE, M., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **86**, nr. 3, mart. 1984, p. 117—121.

A.W.

DIVERSE

Optimizarea proiectării şi a modulului de operare a unor procese de digestie anaerobă a nămolurilor active. Problema optimizării raportului reactor biologic/proces a fost extinsă asupra digestiei anaerobe a nămolurilor active. Pe baza unor cercetări experimentale precedente a fost stabilită o formulă simplă care descrie cinetica stabilizării nămolurilor active cu ajutorul unei digestii anaerobe. Aplicarea unei astfel de formule constă în a determina, pentru diverse scheme ale procesului, volumul minim al digestorului necesar pentru realizarea unei eficienţe determinate de stabilizare. În afară de schemele clasice pentru una sau două etape, a fost considerată şi alternativa de a concentra în prealabil nămolul înainte de a intra în digestor, care prezintă avantaje economice considerabile.

PALAZZI, E., DEL BORGHI, M. şi FERRAIOLO, G., Ing. Chim. Ital. **20**, nr. 1—2, ian.-febr., 1984, p. 12—18.

E.B.

Conversia nămolurilor biologice şi producerea de cărbune activ. S-a experimentat posibilitatea transformării nămolurilor biologice în cărbune activ printr-un proces de piroliză urmat de activare. Ca materie primă s-a utilizat nămolul biologic provenit de la o instalaţie de epurare aerobă a apelor de pe o platformă de produse farmaceutice. Cărbunele activ obţinut a fost evaluat prin compararea izotermei de adsorbţie a albastrului de metil cu cea a cărbunelui activ comercial. A fost studiată influenţa temperaturii asupra randamentului final al pirolizei şi activării. Pe baza datelor experimentale obţinute s-a efectuat bilanţul termic al întregului proces.

FASOLI, U., GOZZELINO, G. şi ONOFRIO, M., Riv. dei Comb., **38**, nr. 1, ian. 1984, p. 7—14.

T.S.

Urmare din nr. 7

Indicatori tehnico-economici '80

77. *GAZELE NATURALE SUBSTITUITE*

a. Procedeul British Gas pentru obținerea gazelor de uz menajer

Acest procedeu permite obținerea unor gaze combustibile destinate uzului menajer din cărbune sau din fracțiuni petroliere inferioare (cu punct de fierbere sub 320°C).

Gazul rezultat conține, în medie, 35% metan, 47% hidrogen 15,5% bioxid de carbon și 2,5% oxid de carbon. Compoziția acestui gaz poate fi modificată, după necesități, în funcție de procentul de gaze reformate și de cantitatea de bioxid de carbon eliminată.

În cazul utilizării ca materie primă a fracțiunilor petroliere, acestea sînt supuse unei purificări, prin trecerea lor peste un catalizator alcătuit din molibdat de nichel și oxid de zinc, în prezența unor gaze reciclate bogate în hidrogen, la o temperatură de 400—440°C și o presiune de minim 10 at.

Apoi, amestecul de gaze astfel purificat este amestecat cu abur și, după preîncălzire pînă la temperatura de 550°C, este gazeificat, în prezența unui catalizator CRG, în condiții adiabatice. După ieșirea gazelor din reactorul de gazeificare, acestea sînt împărțite în două fluxuri, și anume, unul care este supus unui proces de reformare catalitică și altul care nu este prelucrat în continuare ci numai amestecat cu gazele rezultate de la reformarea catalitică la care este supus primul flux. Randamentul termic al acestui procedeu este de 92%.

Procedeul descris este utilizat în 65 de instalații existente sau în curs de construcție, în Brazilia, Anglia, Italia, Spania și Japonia, cea mai mare capacitate de producție instalată atingînd 3 mil. m³/zi.

b. Procedeul British Gas de hidrogazeificare

Acest procedeu permite obținerea unor gaze combustibile cu un conținut ridicat de metan (97,8%) care pot înlocui gazele naturale și pot fi introduse direct în rețelele de conducte ale gazelor naturale. Ca materii prime, se pot folosi fie gazele de sondă lichefiate, fie fracțiuni petroliere rezultate de la distilarea primară, cu puncte de fierbere sub 320°C.

Gazul natural substituit rezultat din acest procedeu conține, în afară de metan, 1—2% vol. hidrogen, 0,5% bioxid de carbon și circa 0,2% oxid de carbon și nu conține produse condensabile.

Hidrocarburile folosite ca materie primă sînt purificate prin trecerea lor peste un catalizator alcătuit din molibdat de nichel și oxid de zinc, în prezența unor gaze reciclate bogate în hidrogen, la o temperatură de 400—440°C și la o presiune de minim 10 at. Gazele rezultate de la purificare sînt împărțite în două fluxuri, și anume, un flux care este amestecat cu abur și care, după preîncălzire, este gazeificat în prezența unui catalizator CRG, la temperatura de 550° C și la presiunea de 25 at, în condiții adiabatice, și altul, care nu este prelucrat în continuare, ci numai amestecat cu gazele rezultate de la reformarea catalitică la care este supus primul flux. După amestecare, gazele sînt trecute printr-o nouă operație de reformare, la temperatura de 440°C, în prezența acelorași catalizatori, condiții în care gazeificarea hidrocarburilor supuse prelucrării este completă. Pentru obținerea produsului finit, gazele rezultate sînt supuse metanării și eliminării bioxidului de carbon. Randamentul termic realizat în acest procedeu este de 93,5%, iar presiunea gazelor rezultate, de 35 at.

Procedeul descris este aplicat în 21 de instalații industriale, din care, cea mai mare are o capacitate de producție de 4 mil. Nm³/zi.

c. Procedeul British Gas de hidrogenare în pat fluidizat

Acest procedeu permite obținerea unui gaz natural substituit, a hidrogenului sau a gazului de sinteză, după necesități. Ca materii prime, se folosesc țițeiul brut, păcura, sau o largă gamă de fracțiuni din rafinării.

Într-o primă etapă, procedeul permite obținerea unui gaz natural substituit, bogat în metan (minimum 90,2% vol.) care, prin reformare catalitică într-o a doua etapă, permite obținerea hidrogenului sau a gazului de sinteză.

Pentru obținerea gazului natural substituit, materia primă este preîncălzită și atomizată pe la baza unei coloane cu pat fluidizat alcătuit din particule de cocs. Simultan, în această coloană se introduce un amestec preîncălzit de gaze bogate în hidrogen.

În reactor, are loc un proces de hidrogenare exoterm, care pentru a fi stăpînit și pentru a separa din materia primă folosită substanțele nevolatile, o parte din granulele de cocs, ce constituie patul fluidizat, sînt recirculate în afara reactorului. Cu acest prilej, pentru a nu crește în reactor stratul de particule prea mult, ca urmare a formării de cocs, o parte din acesta se evacuează. În procesul descris, parafinele și naftalinele sînt descompuse la metan și etan. Hidrocarburile aromatice suferă un proces de dezalchilare și se separă după răcirea gazelor, sub forma unui condensat bogat în benzen și care mai conține și toluen, xileni, naftalină, precum și mici cantități de hidrocarburi policiclice. O parte din aceste produse aromatice pot fi utilizate drept combustibil sau folosite ca materie primă la obținerea hidrogenului, prin procedeul de oxidare parțială.

Pentru aducerea gazelor la compoziția finală (90,2% metan, 3,3% etan, 4,7% hidrogen, 0,6% bioxid de carbon și 1,3% azot), acestea sînt supuse unei noi hidrogenări sau unei separări criogenice pentru a reduce conținutul de hidrogen și etan în limitele menționate, în vederea introducerii lor în rețelele de gaze naturale. Purificări suplimentare nu sînt necesare, cu excepția uscării gazelor, impusă de condițiile de exploatare a rețelelor de gaze (temperaturi și presiuni). Hidrogenul rezultat de la separarea criogenică este reciclat în instalație.

Procedeul descris a fost aplicat într-o instalație industrială de mică capacitate, în Orientul Mijlociu, folosind ca materie primă țițeiul brut.

d. Procedeul Gasynthan BASF-Lurgi

Acest procedeu permite obținerea unui gaz natural substituit, la presiune medie sau ridicată, folosind ca materii prime fracțiunile condensate din gazele de sondă, amestecul de fracțiuni inferioare, gazele de rafinărie, precum și fracțiunile petroliere lichide, cu un punct de fierbere de pînă la 220°C.

Gazul natural substituit obținut cu ajutorul acestui procedeu atinge o putere calorifică de 9 000 kcal/m³ și este livrat la presiuni de 20—35 at. Conținutul în hidrogen rezidual poate fi redus pînă la sub 1% vol., iar cel de oxid de carbon rezidual pînă la sub 0,1% vol.

Procedeul Gasynthan constă în amestecarea hidrocarburilor cu abur supraîncălzit și introducerea amestecului format într-un reactor catalitic adiabatic, la temperatura de 400°C. Din proces rezultă un amestec de gaze bogat în metan, care conține circa 20% bioxid de carbon, sub 10% hidrogen și sub 0,5% oxid de carbon. Gazele rezultate sînt răcite direct, la temperatura de 290°C, și introduse într-un al doilea reactor adiabatic (denumit metanator umed), în care hidrogenul reacționează cu o parte din bioxidul de carbon existent, în prezența catalizatorului de nichel, cu formare de metan și apă, în vederea creșterii conținutului în metan.

După răcirea gazelor rezultate din metanatorul umed și separarea condensului, gazele sînt supuse unei noi metanări, în care, în prezența catalizatorului de nichel, la temperaturi de circa 300°C, hidrogenul este redus la sub 1% vol. Bioxidul de carbon în exces este eliminat din gaze prin procedeele convenționale, ca de exemplu, cel cu ajutorul carbonatului de potasiu.

Procedeul descris este aplicat în peste 40 de instalații industriale pentru a se obține fie gaze naturale substituite, fie, în continuare, gaz de sinteză.

e. Procedeul British Gas de hidrogenare cu reciclare a gazelor

Acest procedeu permite obținerea unui gaz natural substituit, cu un conținut ridicat de metan (95,9%) și cu un conținut redus de hidrogen (2,3%) și de bioxid de carbon (1,8%) din fracțiuni brute, provenite de la distilarea țițeiului. El poate fi utilizat în locul gazului metan și distribuit prin rețelele acestuia, sau supus reformării catalitice, pentru obținerea hidrogenului sau a gazului de sinteză.

În funcție de presiunea impusă la livrarea gazului natural substituit și de compoziția materiei prime folosite, instalația ce utilizează procedeul menționat funcționează la presiuni între 25 și 70 de at.

Materia primă este vaporizată prin încălzirea ei în contracurent cu gazele finale rezultate, iar vaporii obținuți sînt amestecați cu un gaz bogat în hidrogen, obținut prin reformarea cu vapori, într-o instalație alăturată. Acest amestec este introdus într-un reactor de hidrogenare, în care temperatura este controlată prin reciclarea gazelor. În timpul hidrogenării, hidrocarburile parafinice și naftenice sînt descompuse la metan și etan, iar cele aromatice sînt dezalchilate, fără ca nucleul benzenic să se distrugă, așa încît, după răcirea gazelor rezultate de la hidrogenare, se separă un condensat bogat în hidrocarburi aromatice și, în special, în benzen. Înainte de separarea acestui condensat, gazele sînt trecute peste un catalizator pe bază de molibdat de nichel și oxid de zinc, în vederea hidrodesulfurării lor. După această desulfurare, o parte din gaze sînt trimise la o instalație de reformare cu abur, pentru obținerea de gaze bogate în hidrogen.

Hidrogenul necesar poate fi obținut și prin oxidarea parțială a hidrocarburilor aromatice condensate.

În cazul folosirii ca materii prime a unor hidrocarburi bogat impurificate cu compuși ai sulfului, gazele rezultate de la prima hidrogenare, după hidrodesulfurare și separarea condensatului de hidrocarburi aromatice, sînt supuse unei desulfurări catalitice secundare, pentru a elimina, practic complet, orice urme de compuși ai sulfului.

În final, după această a doua purificare gazele sînt supuse unei hidrogenări catalitice secundare sau unei separări criogenice a hidrogenului, pentru aducerea lor la un conținut maxim de metan.

Procedeul descris este utilizat în 57 de instalații industriale, construite în Anglia, R. F. Germania, S.U.A. și Spania și care totalizează o capacitate de producție zilnică de 40 mil m³.

f. Procedeul UDP

Acest procedeu permite obținerea unui gaz natural substituit cu minim 98% metan, ce poate fi folosit fie prin rețeaua de distribuție a acestuia, ca înlocuitor, fie la fabricarea hidrogenului sau a gazului de sinteză.

Ca materii prime, se pot folosi fracțiuni petroliere, gazolină, gaze naturale lichefiate sau chiar metanol.

Procedeul constă din trecerea hidrocarburilor folosite ca materii prime, după o prealabilă desulfurare, împreună cu aburul, printr-un reactor adiabatic cu catalizator în pat fix, în care, catalizatorul de reformare folosit are o activitate foarte mare. Că'dura necesară este preluată de la procesul de metanare exotermic, la care sînt supuse gazele, precum și de la procesul de oxidare a oxidului de carbon la bioxid de carbon, ce are loc în faza următoare, așa încît, pe ansamblu, procedeul UDP nu necesită surse exterioare de căldură.

Gazele rezultate de la reformare pot fi utilizate ca gaze de sinteză, în instalațiile de oxosinteză, ca sursă de materii prime pentru obținerea hidrogenului sau, după recuperarea căldurii și metanare, ca gaz natural substituit. Căldura recuperată poate fi utilizată la obținerea aburului și la preîncălzirea hidrocarburilor.

Autorii procedeului afirmă că acesta este foarte eficient pentru obținerea hidrogenului cu ajutorul hidrocarburilor, datorită faptului că necesită un consum de abur cu circa 30% mai mic decît cel al procedeelor convenționale.

Procedeul descris este aplicat industrial în 16 instalații, construite în Japonia și în S.U.A.

g. Procedeul Shell, prin oxidare parțială

Acest procedeu permite gazeficarea unei foarte largi game de hidrocarburi, prin oxidare parțială, controlată cu ajutorul oxigenului sau a aerului și a vaporilor de apă. Din proces rezultă, în principal, hidrogen și oxid de carbon, care pot fi valorificate pentru obținerea hidrogenului, a gazului de sinteză pentru metanol și amoniac, pentru procesul de oxosinteză, ca gaze combustibile, sau ca gaze reducătoare, pentru reducerea minereurilor feroase sau neferoase.

Ca materii prime pot fi folosite, practic, orice hidrocarburi, de la gazele naturale, pînă la asfalt. Instalația diferă în funcție de gama de hidrocarburi folosite ca materie primă. În general, se folosesc fracțiuni sau produse ce nu își găsesc o valorificare directă, respectiv, fracțiunile cele mai grele, ca, de exemplu, reziduurile de la distilarea în vid sau reziduurile de la fabricarea asfaltului. În aceste situații, materia primă este introdusă într-un omogenizator, în care se introduc și cocsul și funinginea recuperate și măcinate pentru a fi dispersate.

Această dispersie este introdusă într-un reactor în care are loc oxidarea parțială, respectiv, procese de combustie, cracare și gazeificare.

Oxigenul necesar combustiei este introdus, în funcție de cerințele impuse gazului de sinteză ce trebuie obținut, fie sub formă de oxigen de 95—99,5%, fie sub formă de aer.

În reactor, se mai poate introduce și abur sau bioxid de carbon, în funcție de raportul dintre carbon și hidrogen ce se dorește a se realiza în produsul finit.

Procesele din reactorul de gazeificare, decurg în lipsa oricărui catalizator, la presiuni de pînă la 68 at. Gazele rezultate din reactor, după ce sînt răcite cu recuperarea căldurii, obținîndu-se abur saturat de pînă la 105 at, trec printr-un separator de pulberi de carbon, care se recuperează, și se reintroduc în reactor.

Consumurile specifice pe tona de materii prime, precum și compoziția gazelor rezultate sînt următoarele:

	Reziduuri de la distilarea în vid	Asfalt
Abur, t	0,45	0,5
Bioxid de carbon, t	—	—
Oxigen, t	1,12	1,10
Compoziția gazelor, % vol		
— oxid de carbon	47,2	47,7
— hidrogen	45,8	44,2
— bioxid de carbon	4,2	4,5
Abur de înaltă presiune debitat, t	2,7	2,6

Procedeul este industrializat în 140 de instalații, cu o capacitate totală de producție de 100 mil. Nm³/zi.

Continuare în nr. 11/1984

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12—202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația I.P.A.C.—București, str. Bosianu 27—29. sector IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, București, Calea Griviței nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 1 33 27 Telex: 41239, 41230

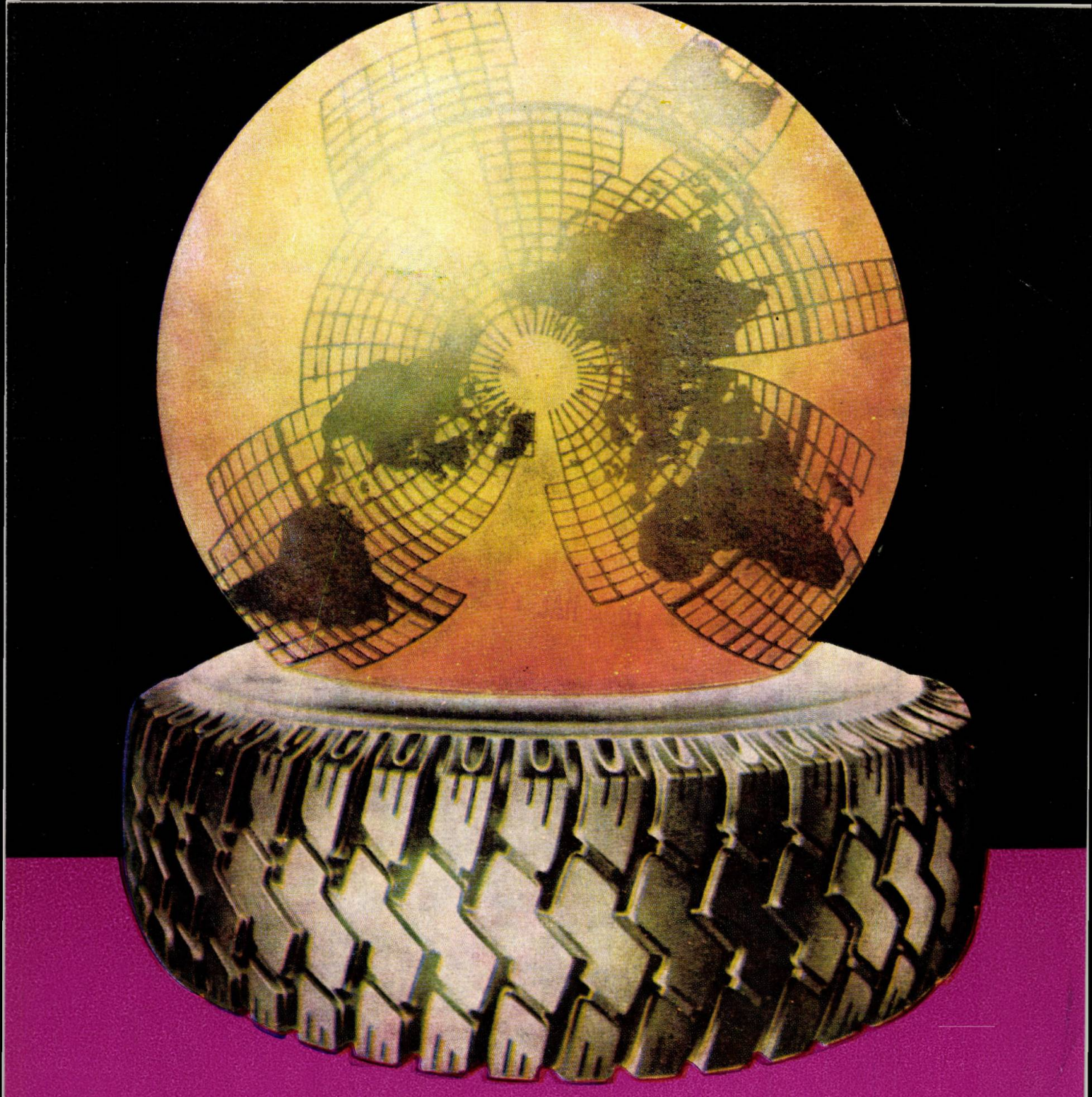
PRODUCES AND DELIVERS:

- Granulated chemical fertilizers
  - — nitrogenous
  - — phosphatic
  - — complex
- Liquid chemical fertilizers
- Compressed and liquefied gases (NH_3, CO_2, N_2, O_2, Ar)
- Catalyzers for the ammonia industry, the sulphuric acid industry and petrochemistry
- Acids, bases and inorganic salts
- Pesticides
- Explosives and auxiliaries
- Synthetic resins and polymers
- Organic products
- Solvents
- Photosensitive materials

EXPORTERS:

DANUBIANA
Enterprise for Foreign Trade
Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915
Cables: DANAZ-R

CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest-Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT-Bucharest



INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A, Splaiul Independenței ● Telephone: 49.50.60, 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

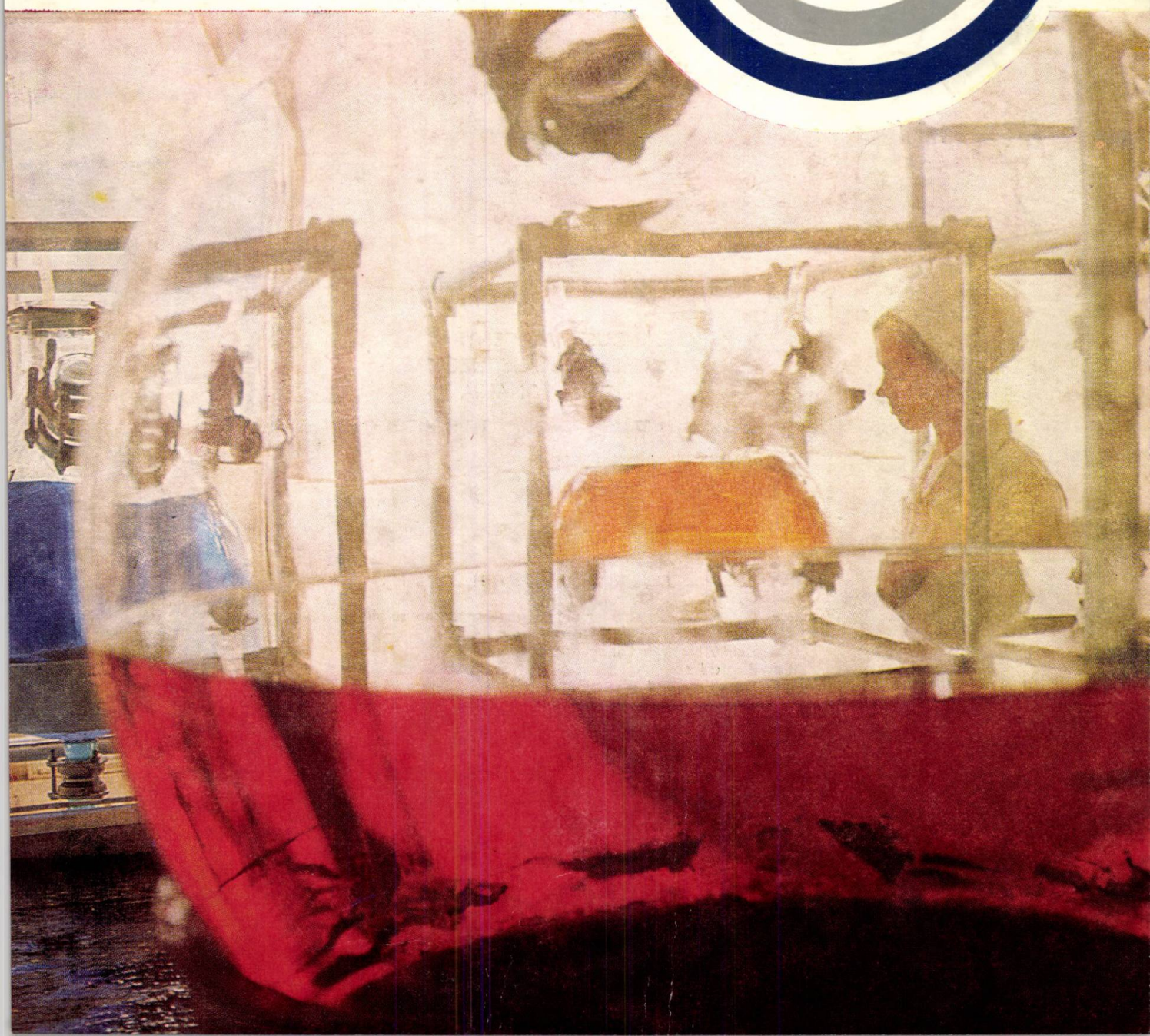
1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

noiembrie 1984
vol. 35 pag. 969—1064
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (11) 969—1064 (1984)

11



romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 1 33 27 Telex: 41239, 41230

PRODUCES AND DELIVERS:

- Granulated chemical fertilizers
  — nitrogenous
  — phosphatic
  — complex
- Liquid chemical fertilizers
- Compressed and liquefied gases (NH_3, CO_2, N_2, O_2, Ar)
- Catalyzers for the ammonia industry, the sulphuric acid industry and petrochemistry
- Acids, bases and inorganic salts
- Pesticides
- Explosives and auxiliaries
- Synthetic resins and polymers
- Organic products
- Solvents
- Photosensitiive materials

EXPORTERS:

DANUBIANA
Enterprise for Foreign Trade
Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915
Cables: DANAZ-R

CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest-Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT-Bucharest

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

noiembrie 1984
vol. 35 pag. 969—1064
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (11) 969—1064 (1984)

11

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

* * *

Congresul al XIII-lea al Partidului — amplu program de acţiune cu largi deschideri spre viitorul comunist al patriei

E. BENCOVSCHI, R. DIMITRIU şi F. CUIBAN
Aspecte cinetice şi de mecanism la piroliza etanului şi propanului pentru conversii ridicate 973

G. FONTANELLA şi G. POPESCU
Natura formaţiunilor structurale ce caracterizează sistemele coloidale de hidrocarburi aditivate 981

C. ONISCU, G. SURPĂŢEANU şi E. HOROBA
Studiu teoretic şi experimental privind sinteza derivaţilor N şi O substituiţi ai pirolidonei 985

J. PIELICHOWSKI şi J. B. KYZIOŁ
Iodurarea carbazolului şi a derivaţilor săi 988

R. SCHWARTZ şi A. JUHÁSZ
Sinteza B-nor-progesteronei 992

V. PÂRVULESCU şi A. SZABO
Utilizarea datelor de difuziune în studiul structurii catalizatorului de conversie a oxidului de carbon 995

G. MANEA
Sinteza acidului clorhidric în reactor cu volum variabil 1001

D. CIOBANU
Extracţia unor elemente cu ulei de tall 1007

M. TOMESCU, A. ISAIC-MANIU, S. CREŢU şi G. RĂCHIŢEANU
Aplicarea metodelor statistico-matematice în conducerea proceselor chimice 1012

D. DOBRINESCU şi A. NICA
Dimensionarea schimbătoarelor de căldură cu optimizarea şicanelor din manta 1018

G. E. BAIULESCU, D. MIRCEA şi P. G. ZUGRĂVESCU
Consideraţii asupra probei de analizat 1023

C. MANOLIU
Posibilitatea înlocuirii lantanului cu acid lactic la dozarea calciului în prezenţa anionului sulfuric 1027

D. OPRESCU, M. OPRESCU, A. RUS şi S. VIŢAN
Determinarea cantitativă a catalizatorului aminic din activatorul utilizat în procesul de spumare liniară a spumelor poliuretanice flexibile pe bază de poliester convenţional, neignifugate 1032

I. CIUCANU şi R. VLĂDEA
Injector pentru introducerea probelor lichide în cromatografele de gaz cu coloane capilare 1036

A. O. MOKHALLALATI, D. VÎRTOSU şi C. LUCA
Senzor de *p*H tip M/MO. Utilizarea lui la determinarea CO_2 în celule tip trapă de aer 1040

SCURTE COMUNICĂRI

C. I. CHIRIAC
Sinteze de amide din tiourei aromatice şi acizi carboxilici 1044

• Brevete 980, 1022 • Cronică 972 • Din ţările socialiste 1052 • Documentare 1054 • Noutăţi pe meridiane 1046 • Recenzii 1026, 1031, 1039, 1043, 1045

Coperta: Uzina de Medicamente — BIOFARM — Bucureşti. Aspect interior.

CONTENTS

* * *

The 13-th Congress of the Romanian Communist Party — Ample Programme of Development

E. BENCOVSCHI, R. DIMITRIU, F. CUIBAN
Kinetic and Mechanism Data for Ethane and Propane Pyrolysis at High Conversions 973

G. FONTANELLA, G. POPESCU
Nature of Structural Formations that Characterize the Colloid Systems of Additivated Hydrocarbons 981

C. ONISCU, G. SURPĂȚEANU, E. HOROBA
Theoretical and Experimental Study on the Synthesis of N and O Substituted Derivatives of Pyrolidone 985

J. PIELICHOWSKI, J. B. KYZIOL
Iodination of Carbazole and of Its Derivatives 988

R. SCHWARTZ, A. JUHÁSZ
B-nor-progesterone Synthesis 992

V. PÂRVULESCU, A. SZABO
Use of Diffusion Data in the Study of the Structure of the Catalyst for Carbon Monoxide Conversion 995

G. MANEA
Synthesis of Hydrochloric Acid in a Reactor with Variable Volume 1001

D. CIOBANU
Extraction of Some Elements with Tall Oil 1007

M. TOMESCU, A. ISAIC-MANIU, S. CREȚU, G. RĂCHIȚEANU
Application of Statistical-mathematical Methods to the Operation of Chemical Processes 1012

D. DOBRINESCU, A. NICA
Sizing of Heat Exchangers with Optimization of the Baffles from Jacket 1018

G. E. BAIULESCU, D. MIRCEA, P. G. ZUGRĂVESCU
Considerations on the Sample to be Analysed 1023

C. MANOLIU
Possibility of Replacing Lantane with Lactic Acid at Dozing Calcium in the Presence of Sulphuric Anion 1027

D. OPRESCU, M. OPRESCU, A. RUS, S. VIȚAN
Quantitative Determination of Aminic Catalyst from the Activator Used in the Process of Linear Foaming of Flexible Polyurethanic Foams Based on Conventional Polyether, Nonignifugated 1032

I. CIUCANU, R. VLĂDEA
Injecting Device for Introducing Liquid Samples in Gas Chromatographs with Capillar Columns 1036

A. O. MOKHALLALATI, D. VÎRTOSU, C. LUCA
Use of M/MO Type *p*H Sensor to the Determination of CO_2 in Air Gap Electrode 1040

BRIEF REPORTS

C. I. CHIRIAC
Amides Synthesis from Aromatic Thioureas and Carboxilic Acids 1044

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: The Drugs Plant Biofarm — Bucharest. Inside View

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

XIII-мй конгреес Румынской Комунистической Партии — Широкая Программа работ

Е. БЕНКОВСКИ, Р. ДИМИТРИУ, Ф, КУЙБАН
Кинетика и механизм пиролиза этана и пропана при глубокой конверсии 973

Г. ФОНТАНЕЛЛА, Г. ПОПЕСКУ
Природа структурных образований, характеризующих коллоидные системы аддитивированных углеводородов 981

К. ОНИСКУ, Г. СУРПЭЦЯНУ, Е. ХОРОБА
Теоретическое и экспериментальное изучение синтеза N и 0 замещенных производных пирролидона 985

Я. ПИЕЛИКОВСКИ, Я. Б. КИЗИОЛ
Иодирование карбазола и его производных 988

Р. ШВАРЦ, А. ЮХАС
Синтез В-нор-прогестерона 992

В. ПЫРВУЛЕСКУ, А. САБО
Применение данных по диффузии при изучении структуры катализатора конверсии окиси углерода 995

Г. МАНЯ
Синтез соляной кислоты в реакторе переменного объема 1001

Д. ЧОБАНУ
Экстракция некоторых элементов талловым маслом 1007

М. ТОМЕСКУ, А. ИСАИК, С. КРЕЦУ, Г. РЭКИЦЯНУ
Применение статистико-математических методов и управление химическими процессами 1012

Д. ДОБРИНЕСКУ, А. НИКА
Определение размеров теплообменников с оптимизацией перегородок в корпусе 1018

Г. Е. БАЮЛЕСКУ, Д. МИРЧА, П. Г. ЗУГРЭВЕСКУ
Соображения об анализируемой пробе 1023

К. МАНОЛИУ
Возможность замены лантана при дозировке кальция в пламени в присутствии сернокислотного аниона, на молочную кислоту 1027

Д. ОПРЕСКУ, М. ОПРЕСКУ, А. РУС, С. ВИЦАН
Количественное определение аминного катализатора из активатора, применяемого в процессе линейного вспенивания мягких полиуретановых несамозатухающих пен на основе конвенционального полиэфира 1032

И. ЧУКАНУ, Р. ВЛЭДЯ
Инжектор для введения жидких проб в газхроматографы с капиллярными колоннами 1036

А. О. МОКХАЛЛАЛАТИ, Д. ВЫРТОСУ, К. ЛУКА
Сензор *p*H типа M/MO. Его применение для определения CO_2 в ячейках типа воздушной ловушки 1040

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. И. КИРЬАК
Синтезы амидов из ароматических тиомочевин и карбоксильных кислот 1944

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Обложка: Залод медмкаментов Биофарм—Бухатест. Внутренний Вид

INHALT

* * *

Der XIII. Kongress der Rumänischen Kommunistischen Partei—ein erweitertes Entwiecklungsprogramm

E. BENCOVSCHI, R. DUMITRIU, F. CUIBAN

Kinetische Betrachtungen und Mechanismus bei der Pyrolyse des Äthans und des Propans für hohe Konversionen 973

G. FONTANELLA, G. POPESCU

Art der die Kolloidalsysteme von gefüllten Kohlenwasserstoffen charakterisierenden Strukturformationen 981

C. ONISCU, G. SURPĂŢEANU, E. HOROBA

Theoretische und experimentelle Untersuchung der Synthese der substituierten N- und O-Derivate des Pyrolydons 985

J. PIELICHOWSKI, J. B. KYZIOL

Jodierung des Carbasols und dessen Derivate 988

R. SCHWARTZ, A. JUHÁSZ

Synthese des B-nor-progesterons 992

V. PÂRVULESCU, A. SZABO

Anwendung der Diffusionswerten bei der Untersuchung der Struktur des Konversionskatalysators für Kohlenstoffmonoxyd 995

G. MANEA

Synthese der Salzsäure in einem Reaktor mit veränderlichem Volumen 1001

D. CIOBANU

Extraktion einiger Elemente mit Tallöl 1007

M. TOMESCU, A. ISAIC-MANIU, S. CREŢU, G. RĂCHIŢEANU

Anwendung der statistisch-mathematischen Methoden zur Führung der chemischen Prozesse 1012

D. DOBRINESCU, A. NICA

Dimensionierung der Wärmetauscher durch Optimierung der Mantelstossplatten 1018

G. E. BAIULESCU, D. MIRCEA, P. G. ZUGRĂVESCU

Betrachtungen der zu analysierenden Probe 1023

C. MANOLIU

Ersetzungsmöglichkeit des Lantans mit Milchsäure zur Dosierung des Calciums in der Gegenwart des Sulfanions 1027

D. OPRESCU, M. OPRESCU, A. RUS, S. VIŢAN

Quantitative Bestimmung des Aminkatalysators aus dem im linearen Schäumungsprozess der weichen, nicht flammgeschützten Polyurethanschaumstoffe auf Basis von konventionellem Polyäther verwendeten Treibmittel 1032

I. CIUCANU, R. VLĂDEA

Zerstäuber zum Einspritzen der flüssigen Proben ins Gaschromatograph mit kapillaren Säulen 1036

A. O. MOKHALLALATI, D. VÎRTOSU, C. LUCA

Verwendung des *p*H-Fällers vom Typ M/MO. zur Bestimmung des CO_2 in den Luftklappezellen 1040

KURTZBERICHTE

C. I. CHIRIAC

Synthese von Amiden aus aromatischen Thioharnstoffen und Carboxylsäuren 1044

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România

TITELBILD: Arzneimittelfabrik Biofarm-Bukarest. Innenansicht

SOMMAIRE

* * *

XIII-ème Congrès du Parti Communiste Roumain — ample programme de développement

E. BENCOVSCHI, R. DIMITRIU, F. CUIBAN

Aspects cinétiques et de mécanisme à la pyrolyse de l'éthane et du propane, pour conversions élevées 973

G. FONTANELLA, G. POPESCU

Nature des formations structurales qui caractérisent les systèmes coloïdales d'hydrocarbures additivées 981

C. ONISCU, G. SURPĂŢEANU, E. HOROBA

Etude théorique et expérimentale concernant la synthèse des dérivés N et O substitués de la pyrrolidone 985

J. PIELICHOWSKI, J. B. KYZIOL

Ioduration du carbazol et de ses dérivés 988

R. SCHWARTZ, A. JUHÁSZ

Synthèse de la B-nor-progestèrone 992

V. PÂRVULESCU, A. SZABO

Utilisation des données de diffusion dans l'étude de la structure du catalyseur de conversion de l'oxyde de carbone 995

G. MANEA

Synthèse de l'acide chlorhydrique dans un réacteur à volume variable 1001

D. CIOBANU

Extraction de quelques élements à l'huile de tall 1007

M. TOMESCU, A. ISAIC-MANIU, S. CREŢU, G. RĂCHIŢEANU

Application des méthodes statistico-mathématiques dans la conduite des processus chimiques 1012

D. DOBRINESCU, A. NICA

Dimensionnement des échangeurs de chaleur pour l'optimisation des chicanes du manteau 1018

G. E. BAIULESCU, D. MIRCEA, P. G. ZUGRĂVESCU

Considérations sur l'essai d'analyser 1023

C. MANOLIU

Possibilité du remplacement du lantan à acide lactique au dosage du calcium en présence de l'anion sulfurique 1027

D. OPRESCU, M. OPRESCU, A. RUS, S. VIŢAN

Détermination quantitative du catalyseur aminique de l'activateur utilisé au processus de moussage linéaire des mousses polyuréthaniques flexibles à base de polyéther conventionel, non-ignifuges 1032

I. CIUCANU, R. VLĂDEA

Injecteur pour l'introduction des essais liquides dans les chromatographes de gaz à colonnes capilaires 1036

A. O. MOKHALLALATI, D. VÎRTOSU, C. LUCA

Senseur de *p*H type M/MO. Son utilisation à la détermination du CO_2 en cellules type trappe d'air 1040

BRÈVES COMMUNICATIONS

C. I. CHIRIAC

Synthèses d'amides de thiourées aromatiques et acides carboxyliques 1044

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Couverture: La fabrique de médicaments Biofarm—Bucarest. Aspect intérieur

cronică

În ziua de 15 iunie 1984, s-a desfășurat la Brazi — Ploiești, un simpozion tehnico-științific cu prilejul împlinirii a 50 de ani de la înființarea rafinăriei Brazi, organizat de Combinatul Petrochimic Brazi.

La acest simpozion au participat specialiști și cadre de conducere din Ministerul Industriei Chimice, din unitățile CIRP Ploiești, cercetători din cadrul institutelor de cercetare din ICECHIM, cadre didactice din învățământul superior, precum și alți specialiști ai întreprinderilor M.I.Ch.

La ședința de deschidere au fost prezentate două conferințe plenare: „Dezvoltarea Combinatului Petrochimic Brazi, expresie a aplicării politicii partidului și statului de înflorire a forțelor de producție, de valorificare superioară a resurselor naturale" — A. Popa, director C. P. Brazi, și „Privire generală asupra stadiului dezvoltării industriei petroliere românești în preajma înființării Rafinăriei Brazi" — I. Ștefănescu, director al Muzeului Republican al Petrolului.

În cadrul a trei secțiuni, au fost prezentate 46 de comunicări tehnico-științifice, grupate pe probleme de materii prime și procese de rafinărie, cercetări orientate în direcția perfecționării tehnologiilor petrochimice, precum și aspecte ale productivității muncii și eficienței economice.

La secțiunea I s-au remarcat comunicările: „Contribuții la valorificarea superioară a materiei prime de bază — țițeiul", elaborată de I. Zîrnă, F. L. Popescu, A. Nastasi, A. Platon, R. Popescu, G. Stanciu și N. Palibroda și „Tendințe și perspective în prelucrarea secundară a produselor petroliere", de P. M. Mănescu și N. Popa.

De asemenea, au prezentat interes comunicări axate pe probleme de piroliză, referitoare la baza de materii prime și influența diferiților factori ce concură în procesul de piroliză. Din acest grup de lucrări, se pot cita următoarele comunicări: „Studiul pirolizei unor hidrocarburi aromatice și alifatice; aspecte privind cinetica formării cocsului", de M. Popescu, D. Matei, V. Matei și V. Vântu; „Aspecte privind distribuția produselor de reacție la piroliza unor fracțiuni petroliere lichide", de L. Georgescu, C. Ionescu, V. Teșcan și S. Ionescu; „Aspecte legate de calitatea unor materii prime destinate instalațiilor de piroliză", de E. L. Popescu, I. Zîrnă, R. Popescu, G. Pop, G. Stanciu și N. Palibroda; „Posibilități de utilizare a fracțiunilor grele în procesul de piroliză", de C. Ionescu și G. Dumitrașcu; „Influența normal parafinelor superioare asupra pirolizei etanului și propanului", de M. Albu, R. Dimitriu, F. Cuiban, H. Florescu și A. Boeru.

La secțiunea a II-a, comunicările prezentate au evidențiat preocupări, ale secției de cercetare ICECHIM-Brazi, orientate în direcția perfecționării tehnologiei de fabricare a polietilenei la presiune înaltă, diversificarea sortimentelor de polietilenă, precum și îmbunătățirea calității polietilenei prin amestecare cu alți polimeri, sau aditivare.

În cadrul acestei secțiuni, se pot evidenția următoarele comunicări: „Progrese în tehnologia de fabricare a polietilenei de densitate joasă", de C. Andrei, E. Moldovan, G. Andrei și V. Dobrescu; „Obținerea amestecurilor de polietilenă cu proprietăți îmbunătățite" de V. Dobrescu, G. Andrei, A. Cîmpeanu, S. Piță și C. Andrei; „Influența adaosului unui cauciuc de tip etilenă—propilenă—dienă la un amestec de polietilene asupra caracteristicilor fizico-mecanice", de V. Dobrescu, G. Andrei, S. Piță, A. Cîmpeanu și C. Andrei; „Progrese în fotostabilizarea polietilenei pentru agricultură", de C. Andrei, P. Ioana, V. Dobrescu, și A. Popa; „Unele aspecte privind antistatizarea polietilenei de joasă densitate", de C. Andrei, E. Moldovan, L. Dima, V. Dobrescu, T. Kassovitz, M. Costea și N. Savu", „Aspecte noi privind reticularea polietilenei cu peroxizi organici", de V. Tomescu, C. Andrei și M. Enescu.

În alte comunicări, s-au prezentat rezultate ale cercetărilor efectuate pentru perfecționarea unor tehnologii petrochimice din cadrul C. P. Brazi.

În acest sens, se evidențiază comunicările intitulate: „Perfecționări ale procesului de oxidare a *p*-xilenului în fabricarea dimetiltereftalatului", de S. Mihăiță, M. Constantin, G. Voicu, H. Florescu și C. Idițoiu și „Cercetări privind obținerea unor inhibitori de coroziune pentru instalațiile din Combinatul Petrochimic Brazi", de O. Georgescu, G. Nicolescu, M. Stoica, I. Hogea, M. Mihălcescu și A. Popa.

Un alt grup de comunicări elaborate de cadre didactice de la Academia de Studii Economice — București a prezentat unele rezultate ale cercetărilor efectuate în direcția sintezei de substanțe superficial active și a unor antioxidanți pentru poliolefine: „Substanțe superficial active pe bază de condensate cu formaldehidă", de I. Ponoran, V. Părăușanu și G. Ioniță; „Derivați triazinici utilizați ca antioxidanți pentru poliolefine", de S. Ivancenco și V. Părăușanu.

În secțiunea a III-a, au fost prezentate comunicări având ca obiectiv cercetări asupra catalizatorilor utilizați în diferite procese petrochimice, în vederea îmbunătățirii performanțelor acestora, precum și perfecționări tehnologice ale unor utilaje din instalațiile petrochimice.

Se pot menționa următoarele comunicări: „Catalizatori pentru hidrogenarea selectivă a α-metil stirenului din fracțiunea de izopropilbenzen, la fabricarea fenolului", de I. Suciu, A, Negulescu, G. Chiriac, C. Tomescu, R. Boeru, H. Florescu, G. Ionescu și C. Ioniță; „Considerații asupra posibilității îmbunătățirii performanțelor catalizatorului de alchilare a fenolului cu *n*-butene", de I. Vlad, M. Cucu, G. Ionescu; „Îmbunătățirea sistemului de răcire la faza de recristalizare în instalația de dimetiltereftalat" de G. Voicu; „Fiabilitate, securitate tehnică, risc tehnic" de A. Pavel.

Alte comunicări prezentate s-au referit la sisteme automate de conducere a proceselor de rafinărie, precum și la căile de creștere a eficienței economice și a productivității muncii în industria petrochimică: „Sisteme automate evoluate pentru conducerea proceselor de fracționare în vederea economisirii de energie și materii prime", de V. Marinoiu, C. Bucur, N. Paraschiv și C. Pătrășcoiu; „Considerații tehnico-economice privind benzina cu metanol" de N. Ioanesi; „Tendințe și perspective în creșterea productivității muncii", de N. Popa, V. Părăușanu și C. Bărbulescu. „Cheltuieli materiale și eficiența economică în cadrul CIRP Ploiești, 1975—1981" de A. Cojol.

Comunicările prezentate în cadrul celor trei secțiuni au avut o înaltă ținută științifică.

Tematica abordată a evidențiat preocupările prioritare de prelucrare și chimizare a țițeiului cu eficiență maximă, precum și de fabricarea de produse petrochimice competitive pe piața mondială.

E. MOLDOVAN

Congresul al XIII-lea al Partidului Comunist Român — amplu program de acțiune cu largi deschideri spre viitorul comunist al patriei

Remarcabil eveniment politic, cu ample rezonanțe în conștiința întregii națiuni, Congresul al XIII-lea al partidului, pornind de la magistralul raport prezentat de tovarășul Nicolae Ceaușescu, a făcut o analiză profundă a realităților economico-sociale din patria noastră, prefigurînd totodată un vast și mobilizator program de dezvoltare a țării în viitorul cincinal și în perspectivă, pînă la sfîrșitul acestui secol.

Întreaga desfășurare a lucrărilor Congresului a confirmat pe deplin unitatea indestructibilă dintre partid și popor, adeziunea unanimă a oamenilor muncii, fără deosebire de naționalitate, la politica partidului în care aceștia văd propriul lor program de muncă și viață. Făcînd dovada unei uriașe forțe politico-organizatorice, a capacității sale de a elabora pe baze revoluționare, profund științifice și realiste o strategie a dezvoltării capabilă să deschidă largi orizonturi ascensiunii societății românești, partidul s-a dovedit la înălțimea misiunii sale istorice, exercitîndu-și exemplar rolul de forță politică conducătoare a operei de construcție socialistă. Nivelul politico-ideologic înalt și spiritul militant care au caracterizat întreaga desfășurare a dezbaterilor au scos în evidență înalta responsabilitate revoluționară a partidului față de cauza socialismului și comunismului, față de destinele patriei noastre.

Exprimînd voința fermă a tuturor comuniștilor, a întregului popor, Congresul a reales în funcția supremă de secretar general al Partidului Comunist Român pe tovarășul Nicolae Ceaușescu, cel mai iubit fiu al națiunii noastre, conducătorul încercat al partidului și poporului român, personalitate remarcabilă a vieții politice contemporane.

În acest act de voință unanimă, se contopesc gîndurile și sentimentele de dragoste și recunoștință ale tuturor cetățenilor țării pentru cel care și-a așezat întreaga existență sub semnul luptei fără preget spre a se împlini idealurile și vrerile poporului său.

Dedicîndu-și întreaga viață și activitate de strălucit militant revoluționar și patriot înflăcărat împlinirii idealurilor de libertate și independență ale națiunii noastre, tovarășul Nicolae Ceaușescu a adus o contribuție hotărîtoare la fundamentarea Programului partidului, la edificarea societății socialiste multilateral dezvoltate, la elaborarea și înfăptuirea politicii interne și externe a partidului și statului nostru, a adus României un prestigiu internațional fără precedent, a făcut ca pretutindeni numele țării să fie rostit cu respect și admirație.

Prin istoricul său vot, Congresul al XIII-lea a dat glas unanimei convingeri a națiunii noastre că aceasta constituie chezășia înfăptuirii neabătute a măreților obiective stabilite de Congresul partidului, a înaintării cu pași repezi a României spre viitorul său comunist, reprezintă garanția că noi și mărețe înfăptuiri se vor adăuga celor de pînă acum, conferind o nouă strălucire anilor ce vin, ani în care țara va sui noi trepte de progres și bunăstare.

Congresul a relevat cu putere uriașa forță politico-organizatorică a P.C.R., capacitatea sa de a elabora o strategie a dezvoltării țării în măsură să mobilizeze plenar marile energii revoluționare ale poporului, să deschidă largi orizonturi ascensiunii neîntrerupte a țării pe calea progresului și civilizației. Hotărîrile Congresului conferă astfel o nouă strălucire adevărului atestat de întreaga existență a partidului nostru revoluționar — acela că partidul nu a avut și nu are țel mai înalt decît edificarea unei orînduiri a libertății și dreptății sociale, a afirmării depline a personalității umane, a demnității țării și oamenilor ei, că partidul este ființă din ființa poporului.

Ilustrarea cea mai vie a forței de creație istorică a partidului nostru o reprezintă magistralul Raport prezentat în fața Congresului de tovarășul Nicolae Ceaușescu. În paginile Raportului se împletesc, într-un ansamblu armonios și unitar exemplara analiză a drumului străbătut de popor de la cel de-al XII-lea Congres cu prefigurarea cutezătoarelor obiective ale viitorului, prin a căror înfăptuire România va parcurge o nouă etapă pe calea progresului multilateral.

Semnificativ pentru adinca putere de pătrundere și înțelegere a dialecticii vieții sociale de care dă dovadă partidul nostru, secretarul său general, este faptul că în Raport se formulează teze teoretice noi privitoare la fenomenele economice și politice actuale și la soluțiile revoluționare care se impun, la stadiul istoric în care se găsește procesul edificării noii societăți în România. În acest context, deosebit de importante sînt conceptele și tezele cu privire la creșterea rolului conducător al partidului în societate, în organizarea și desfășurarea întregii opere de construcție socialistă, perfecționarea activității statului și organelor sale, a întregului sistem, de conducere democratică a vieții economice și sociale, permanența spiritului revoluționar — ce vin să îmbogățească teoria mereu înnoitoare a socialismului științific.

Congresul partidului a stabilit țeluri și obiective clare, orientări concrete în muncă și acțiune, în deplină concordanță cu valorosul potențial uman, material, productiv disponibil.

Un rol deosebit revine, fără îndoială, chimiei care rămîne pe mai departe una din ramurile cele mai dinamice și în viitorul cincinal și care va cunoaște un ritm mediu de dezvoltare de 8,5%—9%.

Congresul a subliniat cu tărie rolul cercetării științifice în domeniul chimiei pentru realizarea marilor obiective trasate. Rezultatele de prestigiu ale școlii românești de chimie și rolul hotărîtor în promovarea pe criterii noi a cercetării științifice aplicative se întemeiază pe concepția și activitatea științifică remarcabilă ale tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, savant de renume mondial, care a îndrumat și orientat permanent știința către probleme majore ale economiei naționale, fundamentînd un nou tip de organizare a muncii în cadrul Institutului Central de Chimie, devenit etalon pentru întreaga activitate de cercetare din țara noastră. Conducînd și îndrumînd activitatea vastă a unor domenii hotărîtoare pentru progresul și înflorirea țării, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu desfășoară și o prestigioasă activitate de creație științifică proprie pe tărîmul chimiei macromoleculare, în special în domeniul polimerizării stereospecifice, stabilizării cauciucului sintetic, copolimerizării și altele.

Pornindu-se de la actualul stadiu de dezvoltare economico-socială a țării se are în vedere accentuarea laturii intensive a creșterii economice și din această perspectivă chimia este chemată să-și amplifice rolul de principală furnizoare de produse sintetice și de înlocuire a celor naturale, precum și valorificarea superioară, cu înalt spirit de răspundere și maximă eficiență, a tuturor materiilor prime și materialelor.

Așa cum reiese din documentele adoptate la Congres un domeniu în care se conturează perspective foarte largi pentru viitor este cel al fibrelor și firelor sintetice, cu însușiri superioare celor naturale și care vor ocupa un prim loc în procesul de revoluționare a industriei textile. O dezvoltare impetuoasă va cunoaște și producția de mase plastice — materiale care au pătruns puternic și continuă să pătrundă tot mai mult în toate ramurile industriale. Un loc aparte îi revine chimiei fine, care stă la baza producției de coloranți auxiliari pentru industrie, detergenți, biostimulatori, medicamente etc.

Adoptînd hotărîri de cea mai mare importanță pentru toate domeniile vieții economico-sociale a țării, marele forum al comuniștilor români a demonstrat cu putere — așa cum se subliniază în Rezoluția Congresului — capacitatea partidului nostru de a conduce destinele patriei, de a uni forțele și energiile întregului popor în mersul său ferm înainte pe calea socialismului și comunismului.

Cuvîntarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu

Stimați tovarăși,

Congresul al XIII-lea al Partidului Comunist Român reprezintă un moment de însemnătate deosebită în viața partidului, a întregului popor, pentru dezvoltarea economico-socială a patriei și ridicarea României pe noi culmi de progres și civilizație.

Oamenii de știință, la fel ca întregul nostru popor, se prezintă la al XIII-lea Congres al partidului cu rezultate remarcabile în toate domeniile, cu voința fermă de a da noi dimensiuni activității de cercetare științifică în vederea înfăptuirii neabătute a hotărîrilor ce vor fi adoptate de Congres.

Raportul prezentat de secretarul general al partidului cuprinde o analiză științifică, profundă a activității multilaterale desfășurate de organizațiile de partid, de toți oamenii muncii, fără deosebire de naționalitate, de întregul nostru popor, pentru înfăptuirea hotărîrilor Congresului al XII-lea și ale Conferinței Naționale, a marilor succese obținute în realizarea Programului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și de înaintare a României spre comunism. Totodată, sînt subliniate istoricele înfăptuiri din cei 40 de ani de la victoria revoluției de eliberare socială și națională care a deschis României o nouă eră de dezvoltare economico-socială liberă, independentă.

Într-o perioadă istorică scurtă, România a parcurs mai multe etape de dezvoltare și s-a transformat dintr-o țară cu o economie slab dezvoltată, predominant agricolă, într-o țară industrial agrară, cu o economie în plin progres. Creșterea în această perioadă a producției industriale de peste 100 de ori, a agriculturii de circa 7 ori, iar a venitului național de 32 de ori, demonstrează cu puterea faptelor forța creatoare a unui popor stăpîn pe destinele sale, care își făurește în mod conștient și liber propriul său viitor — viitorul socialist și comunist.

În cincinalul 1981—1985 economia românească a depășit o serie de greutăți determinate atît de unele contradicții și greutăți proprii, cît și de influențele crizei economice mondiale și a continuat să se dezvolte în toate domeniile de activitate. În acest an ritmul de dezvoltare a producției industriale va depăși 6%, iar în agricultură s-au obținut rezultate importante, realizîndu-se 1000 kg cereale pe locuitor. Succese importante s-au obținut și în celelalte sectoare de activitate. A crescut nivelul de trai material și spiritual al poporului nostru.

La toate aceste măreți realizări cercetarea științifică, învățămîntul, cultura, au adus o contribuție de însemnătate deosebită, avînd un rol tot mai important în întreaga dezvoltare a forțelor de producție, în perfecționarea întregii activități economico-sociale.

În cei 40 de ani de la revoluția de eliberare socială și națională, știința românească a cunoscut o puternică dezvoltare. Se poate afirma că dispunem acum de puternice unități de cercetare în toate sectoarele de activitate, că marile realizări în dezvoltarea industriei, agriculturii, în toate domeniile sînt strîns legate de contribuția activă a științei românești, care numai în actualul cincinal a realizat peste 5000 de noi procese tehnologice pentru diferite sectoare de activitate, a contribuit activ la valorificarea superioară a materiilor prime, la reducerea consumurilor, la tipizarea, normarea și standardizarea produselor, la ridicarea nivelului tehnic și calitativ al producției, la creșterea eficienței întregii activități economice.

Putem privi cu mîndrie la tot ceea ce am realizat în dezvoltarea patriei noastre, la contribuția pe care știința românească o aduce la progresul României socialiste.

Cu toate acestea, trebuie să spunem deschis că și în activitatea de cercetare au continuat să se manifeste unele lipsuri, unele rămîneri în urmă. Sîntem pe deplin conștienți că dacă în toate institutele și centrele de cercetare s-ar fi acționat cu mai multă hotărîre și răspundere, se puteau obține realizări mult mai însemnate.

Oamenii de știință sînt hotărîți să tragă toate concluziile, atît din rezultatele bune obținute, cît și din minusurile de pînă acum și să acționeze cu mai multă fermitate, în spirit revoluționar — așa cum cere conducerea partidului — pentru perfecționarea continuă a întregii activități de cercetare, pentru creșterea rolului științei în înfăptuirea Programului partidului, în dezvoltarea mai puternică a patriei noastre, în ridicarea bunăstării materiale și spirituale a poporului.

Stimați tovarăși,

Congresul al XIII-lea al partidului dezbate și urmează să adopte hotărîri de mare însemnătate pentru dezvoltarea în viitor, pe o treaptă superioară, a patriei noastre.

Așa cum se subliniază în Raport, obiectivul fundamental al activității în cincinalul 1986—1990 și în perspectivă pînă în anul 2000 îl constituie făurirea societății socialiste multila-

teral dezvoltate și crearea condițiilor pentru trecerea la societatea comunistă.

Prin înfăptuirea prevederilor din proiectul de Directive în cincinalul al 8-lea, deci încă în 1990, România va ajunge, din punct de vedere al producției industriale pe locuitor și în alte sectoare, la nivelul țărilor avansate, iar în anul 2000 va fi o țară multilateral dezvoltată din punct de vedere al industriei, agriculturii și nivelului de trai, al întregii societăți socialiste.

În realizarea acestor măreție obiective întreaga cercetare științifică și tehnologică are înalta răspundere în fața partidului, a poporului, de a fi în primele rînduri ale progresului tehnic, de a elabora noi tehnologii moderne în toate domeniile, necesare înfăptuirii obiectivelor de dezvoltare intensivă a industriei, agriculturii, a tuturor sectoarelor de activitate.

O atenție deosebită va trebui acordată înfăptuirii obiectivului privind dezvoltarea mai puternică a bazei energetice și de materii prime. Cercetarea științifică, punînd pe primul plan valorificarea superioară a surselor energetice și de materii prime existente, va trebui să-și intensifice eforturile pentru descoperirea și perfecționarea utilizării noilor surse de energie — energia geotermală, a vîntului, biomasei, solară și altele.

De asemenea, va trebui intensificată cercetarea în domeniul energeticii nucleare, inclusiv al reactorilor rapizi.

Totodată, cercetarea științifică va trebui să-și concentreze forțele pentru identificarea și punerea în valoare a noi surse de materii prime și valorificarea eficientă a minereurilor cu un conținut util mai sărac.

Odată cu aceasta, se va acorda o atenție deosebită căilor de recuperare și refolosire a surselor de energie, de materii prime și materiale, prin realizarea de noi tehnologii care să ducă la reducerea consumurilor de energie și materii prime. Este necesar ca toate unitățile de cercetare să înțeleagă că elaborarea de noi tehnologii cu consumuri reduse, valorificarea superioară a materiilor prime constituie una din problemele de importanță deosebită a activității lor.

Cercetarea științifică va trebui să acționeze cu mai multă fermitate în direcția perfecționării și elaborării de tehnologii noi privind prelucrarea materiilor prime, crearea de materiale cu caracteristici superioare pe cale sintetică, de noi metale și materiale pentru industria construcțiilor de mașini și, îndeosebi pentru industria electronică și microelectronică.

Avînd în vedere prevederile proiectului de Directive, de angajare fermă a României pe calea noii revoluții tehnico-științifice, cercetarea va trebui să-și concentreze forțele în direcția creării de noi mașini și utilaje cu caracteristici superioare, care să ducă la reducerea consumurilor materiale, la ridicarea nivelului tehnic și calitativ al produselor, la realizarea de noi motoare cu un consum redus de carburanți.

În mod deosebit este necesar să se acorde o atenție sporită programelor de automatizare, electronizare și robotizare a proceselor de producție. În acest sens va trebui să se pună un accent deosebit pe realizarea de linii complexe de automatizare, începînd cu sectoarele unde se cere un efort deosebit și sînt condiții mai grele de muncă.

În înfăptuirea noii revoluții agrare, cercetarea științifică agricolă va trebui să acorde o atenție mai mare creării de noi soiuri de semințe și plante mai productive, rezistente la ger și la secetă, cu o durată mai scurtă de maturizare, să creeze noi rase de animale cu un potențial mai productiv și o capacitate mai mare de asimilare a hranei, precum și noi tehnologii de furajare a animalelor.

Toate recoltele și producțiile animaliere record, obținute în diferite unități, demonstrează marile posibilități existente în înfăptuirea prevederilor programului de creștere puternică a producției agricole.

Cercetarea științifică trebuie să se angajeze cu toate forțele, folosind larg cuceririle biologiei moderne și geneticii în realizarea unei agriculturi moderne, de înaltă productivitate, care să asigure deplin satisfacerea tuturor cerințelor de consum ale populației și altor necesități ale economiei naționale.

O preocupare și atenție deosebite va trebui să se acorde problemelor creșterii calității vieții, înfăptuirii programului demografic, apărării sănătății poporului și întăririi vigorii sale.

În același timp, este necesar să acordăm o atenție mai mare, și să dezvoltăm cercetarea fundamentală în domeniul matematicii, fizicii, chimiei, biologiei și altor domenii, care să dea o nouă perspectivă întregii activități de cunoaștere a structurii materiei, a tainelor naturii și ale vieții, ale cunoașterii umane în general.

Este necesar ca cercetarea în domeniul economic și al științelor sociale să-și concentreze forțele în direcția aplicării și perfecționării noului mecanism economic, a perfecționării, planificării și conducerii întregii activități economice și sociale, dezvoltării continue a democrației muncitorești revoluționare — factor hotărîtor pentru făurirea cu succes a socialismului și comunismului.

Toate marile realizări de pînă acum demonstrează cu putere justețea politicii partidului nostru de aplicare creatoare a legilor obiective la condițiile țării noastre.

Și în viitor, științele sociale vor trebui să-și intensifice activitatea pentru studierea și înțelegerea legilor obiective, a modificărilor și noilor forme de acțiune ale acestora în societatea socialistă și să acționeze permanent pentru folosirea acestora în concordanță cu realitățile și perspectivele dezvoltării patriei noastre.

Cercetarea românească își va intensifica conlucrarea activă cu institutele corespunzătoare din țările socialiste din CAER, din celelalte țări socialiste, din alte state ale lumii, în vederea soluționării cu forțe comune a o serie de probleme importante ale progresului economico-social.

Colaborarea cu țările socialiste și alte state în domeniul cercetării științifice reprezintă o contribuție importantă la dezvoltarea relațiilor internaționale ale României, la cauza prieteniei cu alte popoare, la cauza libertății, independenței și păcii.

Tovarăși,

Înfăptuirea hotărîrilor Congresului al XIII-lea impune perfecționarea și îmbunătățirea continuă a învățămîntului de toate gradele, a activității de mare răspundere și de onoare, de formare a tinerei generații, pe baza celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii, ale cunoașterii umane în general.

Învățămîntul nostru trebuie să aibă permanent în vedere că dezvoltarea impetuoasă a forțelor de producție, noile cuceriri ale științei și tehnicii, noua revoluție agrară — ca, de altfel, întreaga dezvoltare a patriei noastre — necesită înalte cunoștințe, o înaltă pregătire profesională, tehnică, științifică, culturală, astfel încît, în raport cu dezvoltarea forțelor de producție, cu cerințele societății, oamenii muncii să poată ușor trece de la o activitate la alta, să poată să îndeplinească în cele mai bune condiții rolul de făuritori ai tuturor bunurilor materiale și spirituale din patria noastră.

Trebuie să avem permanent în vedere că hotărîtor pentru înfăptuirea tuturor programelor de dezvoltare este activitatea oamenilor, a constructorilor socialismului. De aceea trebuie să acordăm toată atenția și să facem totul pentru ridicarea continuă a cunoștințelor lor, în toate domeniile de activitate, pentru ridicarea nivelului de cultură generală, pentru formarea conștiinței socialiste a omului nou, a tineretului, constructor conștient al societății socialiste și comuniste.

Este necesar să se dezvolte mai puternic colaborarea între știință, învățămînt și producție, în vederea realizării în cele mai bune condiții a programelor de dezvoltare economico-socială, de ridicare a bunăstării generale a poporului, de întărire continuă a independenței și suveranității patriei noastre socialiste.

Înfăptuirea hotărîrilor Congresului impune întărirea, în toate sectoarele, a rolului conducător al partidului, a forței și unității sale. Organizațiile de partid, comuniștii din cercetare, ca de altfel din toate domeniile, trebuie să pună în centrul activității lor unirea eforturilor tuturor oamenilor muncii pentru soluționarea rapidă a programelor privind progresul tehnico-științific.

Se poate afirma că nu există domeniu în care știința să nu aibă rolul determinant pentru înflorirea patriei, ridicarea nivelului de viață, ridicarea României pe noi culmi de progres și civilizație.

Stimați tovarăși,

Concentrîndu-ne forțele pentru realizarea programelor de dezvoltare și construcție socialistă, nu putem uita că atît țara noastră, cît și toate statele lumii au nevoie de pace și de colaborare internațională.

Așa cum se apreciază în Raport, situația internațională este deosebit de gravă și trebuie să facem totul pentru a contribui la oprirea cursei înarmărilor, la realizarea dezarmării, și în primul rînd a dezarmării nucleare, la triumful păcii. Oamenii de știință și cultură acționează împreună cu întregul popor și susțin neabătut politica internă și externă a partidului și statului nostru.

O mare răspundere pentru oprirea creșterii pericolului de război revine și oamenilor de știință, care trebuie să-și intensifice eforturile, împreună cu toate popoarele pentru a se pune capăt cursului periculos spre prăpastie, spre o catastrofă nucleară.

Oamenii de știință cunosc cel mai bine pericolul armelor nucleare și al militarizării spațiului cosmic. De aceea ei trebuie să ia o poziție fermă pentru apărarea planetei noastre. Trebuie să facem totul ca minunatele cuceriri ale științei, ale tehnicii, ale cunoașterii, energia nucleară să fie puse numai și numai în slujba dezvoltării economico-sociale pașnice! Să facem totul pentru a apăra dreptul suprem al oamenilor la existență, la libertate și independență, la viață, la pace! Este de datoria oamenilor de știință din Europa ca, împreună cu popoarele lor, să întărească solidaritatea și colaborarea pentru oprirea amplasării rachetelor cu rază medie de acțiune de către Statele Unite ale Americii și contramăsurilor de către Uniunea Sovietică, pentru reluarea tratativelor în vederea eliminării rachetelor cu rază medie de acțiune, a tuturor armelor nucleare din Europa și din întreaga lume. Să punem mai presus de toate interesele popoarelor noastre, interesele tuturor națiunilor, ale păcii!

În acest spirit, Comitetul Național Român „Oamenii de știință și pacea" va intensifica colaborarea cu organizații similare, cu alte organizații ale oamenilor de știință de pretutindeni, fiind hotărît să facă totul pentru a susține politica partidului și statului, de pace și colaborare internațională.

Popoarele, în care oamenii de știință au un mare rol, pot — acționînd unite — să schimbe cursul evenimentelor, să asigure triumful rațiunii și păcii.

Stimați tovarăși,

În încheiere, doresc să asigur Congresul că oamenii de știință, din învățămînt și cultură din patria noastră își vor consacra întreaga activitate înfăptuirii neabătute a hotărîrilor ce vor fi adoptate de Congresul al XIII-lea al partidului, a programelor de cercetare, de învățămînt și cultură, ca o parte inseparabilă a Programului partidului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și de înaintare spre comunism.

Vom face totul pentru a servi întotdeauna cauza partidului, a socialismului, a bunăstării și independenței poporului, cauza păcii!

Cuvîntarea tovarășului Gheorghe Dinu, ministrul industriei chimice

Mult stimate și iubite tovarășe Nicolae Ceaușescu,

Mult stimată tovarășă Elena Ceaușescu,

Stimate tovarășe și stimați tovarăși,

Vă rog să-mi permiteți să-mi exprim întreaga adeziune și întreaga aprobare față de Raportul magistral prezentat de tovarășul secretar general Nicolae Ceaușescu, față de proiectul de Directive și de celelalte documente ale Congresului, care deschid noi și luminoase perspective operei de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate, de trecere la edificarea societății comuniste în patria noastră.

Documentele supuse dezbaterii poartă amprenta spiritului creator, a gîndirii științifice cutezătoare, de larg orizont, a personalității de excepție a tovarășului Nicolae Ceaușescu, ctitor al României moderne. Pentru tot ceea ce a făcut și face spre binele poporului nostru exprim, din toată ființa mea, adeziunea la hotărîrea ca tovarășul Nicolae Ceaușescu să fie reales în suprema funcție de secretar general al partidului.

În continuare, vorbitorul a spus: Industria chimică reprezintă, prin ponderea ei în economia națională și prin ritmurile înregistrate, o ilustrare grăitoare a politicii înțelepte, clarvăzătoare a partidului de industrializare socialistă a țării, de dezvoltare armonioasă, echilibrată a forțelor de producție pe întreg teritoriul patriei. De la începutul actualului cincinal și pînă în prezent, în industria chimică s-au realizat noi platforme industriale în toate județele țării. Realizarea unui număr mare de produse chimice noi în primii 4 ani ai acestui cincinal și creșterea calității producției se corelează strîns cu ceea ce știința, cercetarea, proiectarea, ingineria tehnologică au soluționat în beneficiul ramurii. În actualul cincinal, investițiile din industria chimică se realizează în întregime pe baza tehnologiilor originale românești.

Din cele 20 programe prioritare și cele 24 programe speciale care au revenit industriei chimice, întocmite din inițiativa și sub îndrumarea nemijlocită a tovarășului secretar general Nicolae Ceaușescu, au fost realizate sarcinile scadente din programele prioritare privind creșterea productivității muncii, a nivelului tehnic și calitativ al produselor, de asimilări de produse noi.

Nomenclatorul de export al industriei chimice s-a îmbogățit cu noi grupe de produse cu grad sporit de prelucrare și cu valoare unitară mai ridicată, care asigură o valorificare superioară a materiilor prime pe baza tehnologiilor elaborate de Institutul Central de Chimie.

În acest înalt forum al partidului doresc să relev rolul proeminent pe care tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, președintele C.N.Ș.T., îl are în orientarea și sprijinirea directă a industriei chimice, valorificarea în producție a rezultatelor remarcabile pe care le-a obținut cercetarea chimică românească, ridicarea nivelului tehnic al ramurii și înnoirea ei tehnologică. Pentru toate acestea o rugăm respectuos să primească sincere și călduroase mulțumiri și expresia sentimentelor noastre de prețuire și de aleasă recunoștință.

Ca urmare a eforturilor depuse de toți oamenii muncii din industria chimică și a sprijinului primit, a spus în continuare vorbitorul, pe primele 10 luni ale anului 1984 producția-marfă și productivitatea muncii au fost realizate și depășite, iar la export realizările pe 10 luni sînt mai mari cu 18 la sută față de perioada corespunzătoare a anului 1983. Rezultatele obținute pînă în prezent puteau fi mult mai bune dacă în activitatea noastră se manifesta mai multă fermitate în realizarea măsurilor pentru funcționarea continuă a instalațiilor, atingerea parametrilor proiectați punerea în funcțiune a instalațiilor noi.

De aceea, pentru realizarea în cele mai bune condițiuni a sarcinilor de plan pe ultimele 2 luni ale acestui an și pe anul 1985, consiliul de conducere al ministerului, împreună cu consiliile oamenilor muncii ale centralelor și întreprinderilor au luat măsuri deosebite în vederea mobilizării tuturor forțelor materiale și umane, creșterii răspunderii în muncă la toate nivelurile și întăririi disciplinei tehnologice și a muncii.

Asigur Congresul, pe dumneavoastră, mult stimate și iubite tovarășe secretar general Nicolae Ceaușescu, că harnicul detașament al chimiștilor își va face un titlu de mîndrie pentru a transpune în fapte sarcinile mobilizatoare ce îi revin din documentele programatice ce vor fi aprobate. Potențialul productiv, tehnic și uman de care dispunem ne dă temeiul să exprimăm angajamentul ferm că vom realiza ritmul mediu anual de 8,5—9 la sută prevăzut în Directive și nivelurile stabilite pentru anul 1990. La realizarea acestui ritm, ponderea importantă revine producției de mic tonaj și chimie fină, care în cincinalul următor se va dubla față de realizările actualului cincinal. Dezvoltări importante se vor realiza în producția de medicamente, coloranți și pigmenți, reactivi și substanțe pure pentru microelectronică, produse chimice pentru protecția plantelor.

Pentru prima dată în țară, în cincinalul viitor se vor produce cauciuc siliconic și cloroprenic, polimeri armați cu fibre de sticlă, poliuretani, săruri ale metalelor rare. Datorită mecanizării și automatizării proceselor de producție, introducerii metodelor perfecționate de conducere și organizare, urmează ca întreaga creștere a producției din cincinalul următor să se realizeze pe seama creșterii productivității muncii. Vom acorda o atenție deosebită perfecționării stilului și metodelor de muncă ale organelor de conducere colectivă, pentru creșterea răspunderii și a ariei de decizie la nivel de întreprindere și centrală, aplicînd cu fermitate principiul autoconducerii muncitorești, autogestiunii și autofinanțării.

Vă rog să-mi permiteți ca în numele chimiștilor români, să exprim totala adeziune față de politica externă a partidului nostru, strălucit concepută de tovarășul secretar general Nicolae Ceaușescu, bazată pe o analiză profundă a fenomenelor lumii contemporane, pe o viziune realistă și de largă perspectivă, care asigură dezvoltarea armonioasă a relațiilor cu toate națiunile lumii, pacea și prietenia între popoare.

În numele tuturor oamenilor muncii din industria chimică, mă angajez în fața Congresului, a dumneavoastră, mult iubite și stimate tovarășe secretar general Nicolae Ceaușescu, că vom munci cu abnegație, în spirit revoluționar, pentru înfăptuirea sarcinilor ce ne revin din hotărîrile și documentele Congresului, crescînd și mai mult contribuția chimiei românești în opera de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și comunismului în țara noastră.

EUGENIA BENCOVSCHI
ROMAN DIMITRIU
FLAVIAN CUIBAN

Aspecte cinetice și de mecanism la piroliza etanului și propanului pentru conversii ridicate

C.Z.: 66.092:547.212/.213

Cinetica pirolizei etanului și a propanului s-a studiat în condiții dinamice de laborator, pe domenii largi de conversii, cu scopul de a evidenția calitativ și cantitativ reacțiile dominante ce intervin în proces. Deoarece variantele de calcul pentru parametrii cinetici ai reacției globale nu permit aprofundarea studiului pirolizei, s-au adoptat metode proprii pentru calculul constantelor de viteză de apariție a principalilor produși de reacție. Corelarea datelor din literatură, pentru parametrii cinetici ai reacțiilor elementare implicate în proces, cu constantele globale de viteză de dispariție și de apariție a principalilor produși, a permis argumentarea unor ipoteze de mecanism al pirolizei, ce include și domeniul conversiilor ridicate. Prin valorile constantelor de apariție a produșilor s-a pus în evidență influența diluției cu azot și s-au identificat unele procese elementare ce intervin în descompunerea termică avansată a etanului și propanului.

The kinetics of the pyrolysis of ethane and propane was studied by dynamic conditions in the laboratory for determining both qualitatively and quantitatively the major reactions which influence the process in a wide region of conversions. Because the variants for calculations of kinetic parameters for overall reaction of disappearance of the raw material do not enhance the detailing of pyrolysis, proper methods were adopted for the calculation of rate constants of the appearance of the main reaction products. The correlation between literature data for kinetic parameters of the participant elementary reactions of the process with overall rate constant for disappearance and appearance of the principal products permits to assert some hypothesis of mechanism for pyrolysis, which are valid for high conversion, too. From the values of the rate constant of the appearance of products, it has been shown the influence of dilution with nitrogen and were identified some elementary processes which interfere in the advanced thermal decomposition of ethane and propane.

На лабораторной установке проточного типа изучалась кинетика пиролиза этана и пропана в широком интервале конверсии с целью качественного и количественного выявления доминирующих реакций, протекающих в этом процессе. Так как различные варианты расчёта некоторых кинетиеских параметров суммарной реакции не позволяют углубленного изучения пиролиза, применялись разработанные авторами методы расчёта констант скоростей образования основных продуктов реакции. Сравнение литературных данных по кинетическим параметрам элементраных реакций процесса с суммарными константами скоростей образования и расхода основных продуктов позволило обосновать некоторые гипотезы о механизме пиролиза, включая и область высоких конверсий. Величины констант скоростей образования продуктов позволили выявить влияние разбавления азотом, а также идентифицировать некоторые элементарные процессы, протекающие при глубоком термическом разложении этана и пропана.

Descompunerea termică a hidrocarburilor se poate realiza în reactoare de laborator statice sau dinamice și în instalații dinamice pilot sau industriale. Parametrii cinetici obținuți cu ajutorul metodelor statice (presiuni scăzute, timpi lungi, conversii mici, temperaturi moderate) se folosesc în special pentru clarificarea problemelor de mecanism de reacție. Rezultatele sînt transferabile în măsură redusă la scară pilot sau industrială.

Pentru calculul parametrilor cinetici în reactoare dinamice, în literatură există numeroase ecuații [1]. Prin eliminarea celor care conțin exprimări diferite ale acelorași mărimi, numărul lor se reduce considerabil. Conform unor păreri general acceptate,

Ing. EUGENIA BENCOVSCHI, ing. ROMAN DIMITRIU și prof. dr. ing. FLAVIAN CUIBAN, Institutul de Petrol și Gaze – Ploiești. Facultatea de Tehnologia și Chimizarea Petrolului și Gazelor.

viteza de descompunere termică a hidrocarburilor inferioare poate fi descrisă satisfăcător cu ajutorul ecuațiilor cinetice de ordinul unu, chiar la conversii ridicate, deși numărul reacțiilor elementare consecutive și paralele care au loc este foarte mare.

Pentru determinarea constantei globale de viteză de dispariție a materiei prime, considerînd reacția de piroliză ireversibilă, de ordinul unu și de forma $A \rightarrow \nu_i P_i$, se aplică relația (1), cînd $\Sigma \nu_i = 1$ și $\delta = 0$ [1–4]:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{1}{1 - x} \right) \tag{1}$$

sau expresia generală (2), cînd $\Sigma \nu_i = \varepsilon$ și $\delta \neq 0$ [5–8]:

$$k = \frac{1}{\tau} \left[(\varepsilon + \delta) \ln \frac{1}{1 - x} - (\varepsilon - 1) x \right] \tag{2}$$

Scăderea valorilor constantei globale de viteză calculată cu ecuații de ordinul unu (1), (2), pe măsura creșterii conversiei, este atribuită efectului inhibitor al unor produși de reacție (C_3H_6, C_4H_8 etc.). Această scădere a fost corelată cu constanta globală de viteză prin introducerea unor „factori de frînare", exprimați prin relații empirice, după care constanta de viteză variază liniar (3) sau hiperbolic (4), (5) cu conversia [2, 7, 10]:

$$k = k_0 - \beta x \tag{3}$$

$$k = k_0/(1 + ax) \tag{4}$$

$$k = k_D/1 - (1 - x)\beta' \tag{5}$$

Cînd reacția de piroliză este considerată reversibilă, de ordinul unu și de forma $A \rightleftarrows \nu_i P_i$, unde $\Sigma \nu_i = 2$, relația de calcul pentru constanta globală de viteză este:

$$k = \frac{1}{\tau} x_\infty \left[1/2 \left(1 - x_\infty^2\right) \ln \frac{x_\infty + x}{x_\infty - x} - x_\infty \ln \left(1 - \frac{x^2}{x_\infty^2} - x x_\infty \right) \right] \tag{6}$$

Valorile constantelor de viteză calculate cu metodele prezentate nu diferă mult între ele (sub un ordin de mărime). Diferențele se pot datora și interpretărilor diferite atribuite parametrilor ecuațiilor, ca, de exemplu:

— la calculul timpului de reacție se ia în considerare sau nu variația numărului de moli cu conversia;

— variația expansiei cu conversia se aproximează a fi liniară [3] sau nu [11];

— se corectează sau nu neizotermicitatea reactorului prin calculul volumului echivalent al zonei de reacție;

— conversia, selectivitatea și randamentul la piroliza amestecurilor se calculează aditiv [11, 12] sau pe bilanț de atomi de carbon [13].

Prin analogie cu reacțiile elementare, în care viteza procesului se poate exprima atît prin dispariția reactanților, cît și prin apariția produșilor, în reacțiile care au loc printr-o succesiune de reacții elementare, în locul vitezei globale de dispariție a reactantului, folosită în exclusivitate pentru procesele de piroliză la conversii ridicate, au fost folosite vitezele globale de apariție a produșilor de reacție. Formarea unui anumit produs de reacție se poate datora uneia sau mai multor reacții, astfel încît viteza globală de apariție corespunde însumării algebrice a mai multor reacții paralele și consecutive, de apariție și de consum al produsului respectiv.

Pentru determinarea constantelor de viteză de apariție a produșilor de reacție la piroliza hidrocarburilor inferioare, s-a utilizat o metodă proprie, care își propune să pună în evidență calitativ și cantitativ influența unor factori (diluție, adaosuri) asupra apariției principalilor produși de reacție. Ca bază de calcul au fost folosite variația conversiei cu timpul de reacție și variația randamentelor produselor de reacție cu conversia. Se definește viteza de apariție a produsului i ca fiind:

$$\frac{d\eta_i}{d\tau} = k_{ap_i} \cdot C^n \tag{7}$$

Pentru $n = 1$, diluția δ și $\varepsilon = 2$ (valoare calculată din date experimentale pentru etan și propan) concentrația materiei prime este:

$$C = \frac{1 - x}{1 + x + \delta} \tag{8}$$

A fost exprimat randamentul produsului „i" în funcție de conversie cu ajutorul unui polinom al cărui grad optim a fost determinat prin metode statistice [19]. Din date experimentale a fost determinat gradul optim egal cu trei pentru piroliza etanului și propanului și, deci, variația randamentului produsului i cu conversia se poate reda cu o relație de forma (9):

$$\eta_i = a_0 x + b_0 x^2 + c_0 x^3 \tag{9}$$

Astfel, ecuația de viteză devine:

$$\frac{d(a_0 x + b_0 x^2 + c_0 x^3)}{d\tau} = k_{ap_i} \left(\frac{1 - x}{1 + x + \delta} \right)^1 \tag{10}$$

Prin integrare, se obține pentru k_{ap_i} următoarea ecuație:

$$k_{ap_i} = \frac{1}{\tau} \left\{ [(2 + \delta)(a_0 + 2b_0 + 3c_0)] \ln \frac{1}{1 - x} - x [a_0 + (2b_0 + 3c_0)(2 + \delta)] - \frac{x^2}{2} [2b_0 + 3c_0 (2 + \delta)] - c_0 x^3 \right\} \tag{11}$$

În cazul în care $\delta = 0$ (piroliză de hidrocarburi fără diluent), rezultă:

$$k_{ap_i} = \frac{1}{\tau} \left[(2a_0 + 4b_0 + 6c_0) \ln \frac{1}{1 - x} - x (a_0 + 4b_0 + 6c_0) - x^2 (b_0 + 3c_0) - c_0 x^3 \right] \tag{12}$$

Pentru $\delta = 0$ și $\eta_i = x$ (selectivitate = 1), parametrii curbei $\eta_i = f(x)$ sînt $a_0 = 1$, $b_0 = 0$, $c_0 = 0$ și, deci, rezultă ecuația (13), folosită în mod curent

la determinarea constantei globale de viteză de dispariție a materiei prime [6—9]:

$$k_{ap_i} = k = \frac{1}{\tau}\left[2 \ln \frac{1}{1-x} - x\right] \qquad (13)$$

Rezultatele experimentale la piroliza etanului diluat cu azot ($\delta = 0, 1, 3$) și a propanului s-au obținut în reactor dinamic din cuarț, operînd la presiune atmosferică, temperaturi de 700—850°C și timp de reacție de 0,1—1,45 s [13]. Conversia și randamentele în produși de reacție sînt calculate pe baza bilanțului de atomi de carbon.

Piroliza etanului

Constanta vitezei de dispariție a etanului și constantele de apariție a principalilor produși de reacție au fost calculate din variația conversiei cu timpul de reacție (fig. 1) și din curbele de distribuție a produșilor (fig. 2). Variația constantelor de dispariție a etanului și de apariție a etilenei, metanului și fracțiunii C_4 în funcție de conversie sînt prezentate în figurile 3—6.

Mecanismul de reacție ce concordă cu aceste rezultate se poate exprima prin reacțiile:

$$C_2H_6 \rightleftarrows 2CH_3^{\cdot} \qquad (14)$$

$$CH_3^{\cdot} + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5^{\cdot} \qquad (15)$$

$$C_2H_5^{\cdot} \rightleftarrows C_2H_4 + H^{\cdot} \qquad (16)$$

$$H^{\cdot} + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^{\cdot} + H_2 \qquad (17)$$

$$2C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^{\cdot} + C_2H_3^{\cdot} \qquad (18)$$

$$C_2H_5^{\cdot} + C_2H_4 \rightarrow C_2H_9^{\cdot} \rightarrow fr \cdot C_4 + \text{produși de descompunere} \qquad (19)$$

$$C_2H_3^{\cdot} + C_2H_4 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2 + \text{produși superiori} \qquad (20)$$

$$C_2H_3^{\cdot} \rightleftarrows C_2H_2 + H^{\cdot} \qquad (21)$$

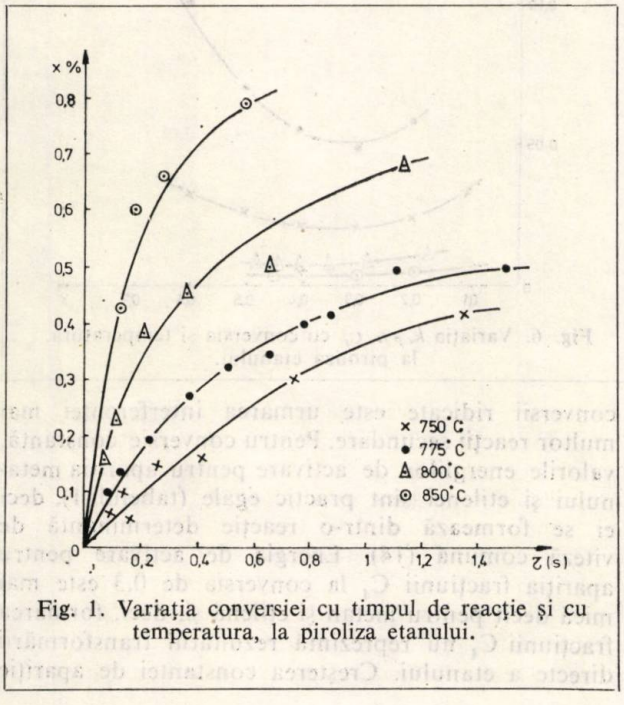


Fig. 1. Variația conversiei cu timpul de reacție și cu temperatura, la piroliza etanului.

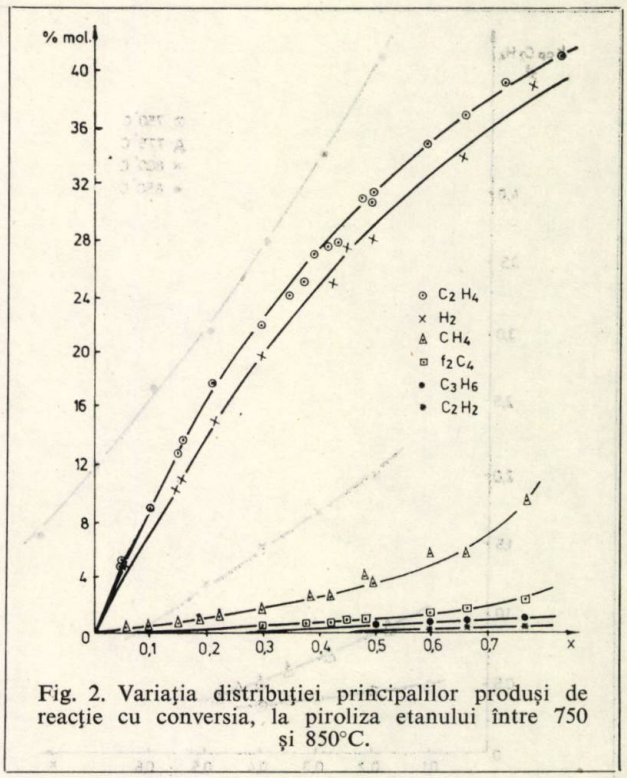


Fig. 2. Variația distribuției principalilor produși de reacție cu conversia, la piroliza etanului între 750 și 850°C.

Din datele experimentale rezultă foarte concludent că, în domeniul conversiilor mici și la temperaturi relativ scăzute (750—775°C), constanta de dispariție a etanului și de apariție pentru etilenă, metan și fracțiunea C_4 nu variază decît foarte puțin cu conversia, ceea ce confirmă datele din literatură [14—17]. La temperaturi mai ridicate, constanta de dispariție a etanului și cea de apariție a etilenei scad sensibil cu conversia, dar variația lor nu este schimbată, diferența crescînd proporțional cu conversia, și ea reflectă cantitativ ponderea globală a reacțiilor secundare. Valorile constantelor de viteză la piroliza etanului diluat cu azot sînt mult mai mari decît la piroliza etanului pur (fig. 7—9), iar variația lor cu conversia este asemănătoare pentru cele două cazuri, cu și fără diluant.

Constantele de apariție pentru metan și fracțiunea C_4 sînt mult mai mici decît constanta de apariție a etilenei și prezintă minime în jurul conversiei de 0,3. Valorile mici ale acestor constante de viteză nu exclud importanța lor pentru mecanismul de reacție, dar arată ponderea lor relativ redusă în distribuția produșilor. Minimele din jurul conversiei de 0,3 sugerează faptul că formarea produșilor la

Tabelul 1

ENERGIILE DE ACTIVARE PENTRU REACȚIILE DE FORMARE A PRODUȘILOR, PE DOMENIUL 775—850°C, LA PIROLIZA ETANULUI (cal/mol).

Produsul \ x	0,2	0,3	0,4	0,5
C_2H_4	55 500	58 000	62 000	—
CH_4	55 800	59 000	63 500	65 500
Fracțiune C_4	55 800	46 600	62 500	65 500

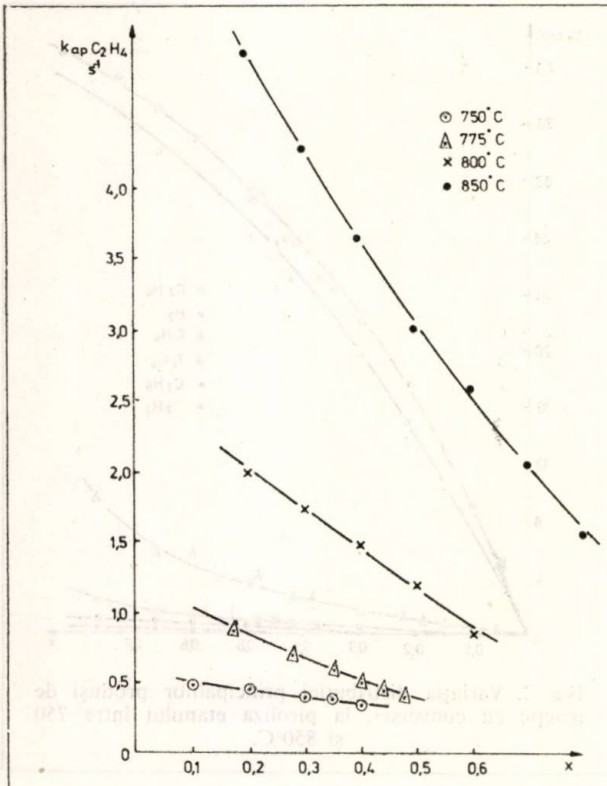


Fig. 3. Variația $k_{ap}C_2H_4$ cu conversia și temperatura, la piroliza etanului.

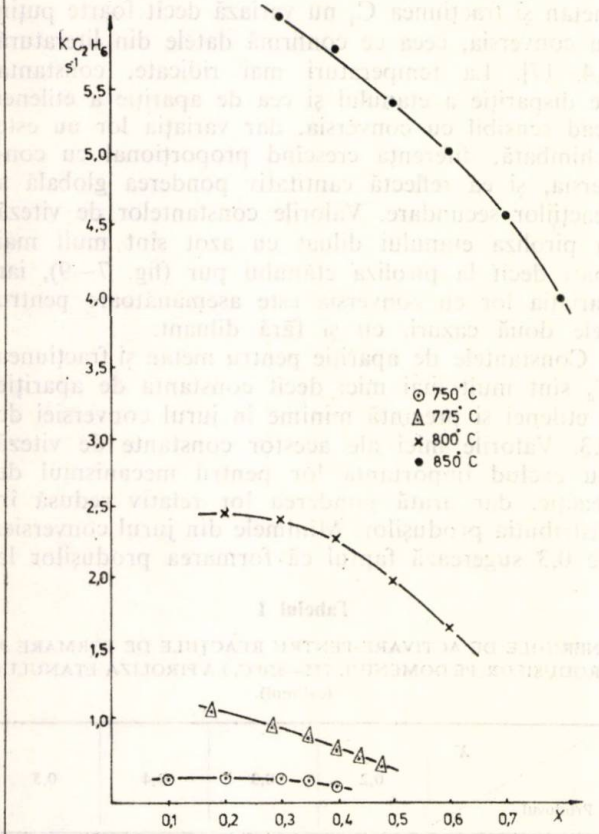


Fig. 4. Variația constantei globale de viteză a dispariției etanului cu conversia, la diferite temperaturi.

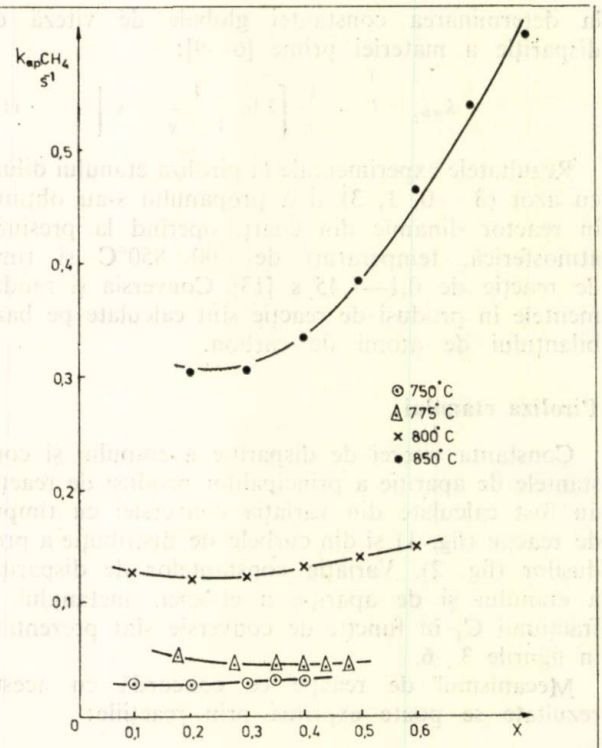


Fig. 5. Variația $k_{ap}C_2H_4$ cu conversia și temperatura, la piroliza etanului

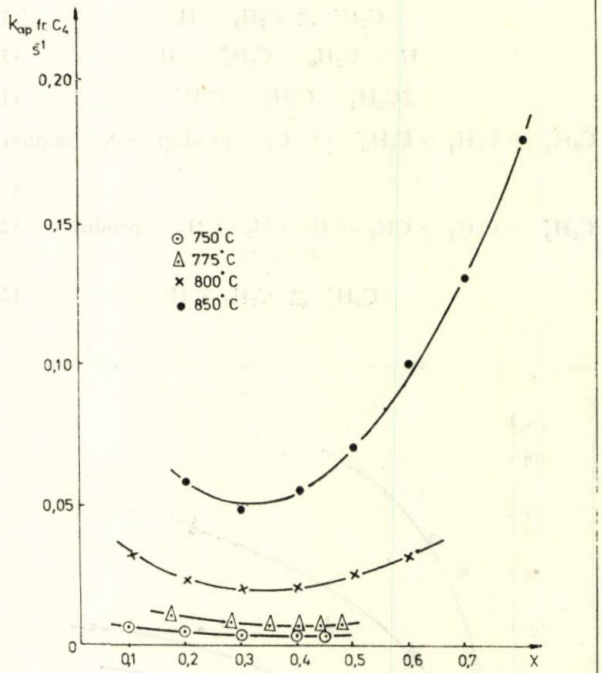


Fig. 6. Variația $k_{ap\ fr.\ C_4}$ cu conversia și temperatura, la piroliza etanului.

conversii ridicate este urmarea interferenței mai multor reacții secundare. Pentru conversie constantă, valorile energiilor de activare pentru apariția metanului și etilenei sînt practic egale (tabelul 1), deci ei se formează dintr-o reacție determinantă de viteză comună (14). Energia de activare pentru apariția fracțiunii C_4 la conversia de 0,3 este mai mică decît pentru metan și etilenă și, deci, formarea fracțiunii C_4 nu reprezintă rezultatul transformării directe a etanului. Creșterea constantei de apariție

pentru fracțiunea C_4 la conversii ridicate se poate pune pe seama descompunerii bimoleculare a etilenei, care conduce la un radical etil și vinil (18). În afară de descompunerea monomoleculară la etilenă și hidrogen (16), radicalul etil se poate adiționa la etilenă cu formare de radical butil (19), precursor al formării fracțiunii C_4 și al produșilor ei de descompunere.

Radicalul vinil participă la reacții de oligomerizare cu etilena (20), prin descompunerea cărora se ajunge la produși cu masă moleculară mai mică (propilenă, butene etc.), mai puțin dependenți de conversie, sau el se descompune la acetilenă (21). Ponderea reacției (8) este redusă în condițiile studiate, deoarece concentrațiile de acetilenă decelate în gazul pirolizat sînt sub 0,2%.

Este interesant de semnalat faptul că valoarea rapoartelor constantelor de apariție a etilenei la piroliza etanului diluat cu azot, față de etanul pur, este aproximativ constantă la temperaturi ridicate (800°C), dar crește cu conversia la temperaturi ceva mai scăzute (775°C). Comportarea aceasta se poate explica prin creșterea vitezei de reacție pentru descompunerea radicalului etil la etilenă (16), cu energie de activare mare (circa 40 kcal/mol) și, deci, puternic influențată de temperatură. La temperaturi mai joase (775°C), radicalul etil participă la reacții secundare de adiție și recombinare, care au energii de activare foarte mici și, deci, sînt puțin influențate de temperatură.

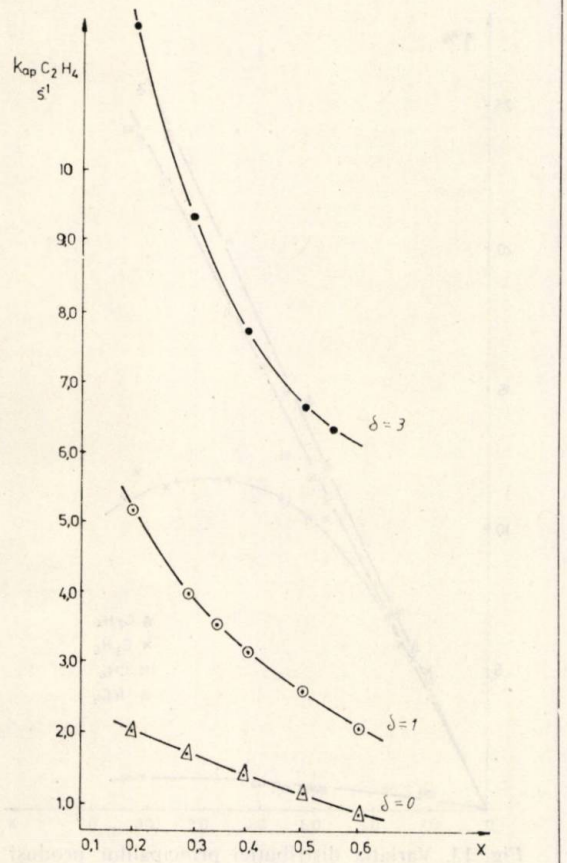


Fig. 7. Variația $k_{ap}C_2H_4$ cu conversia, la piroliza etanului diluat cu azot ($\delta = 0$; 1; 3), la 800°C.

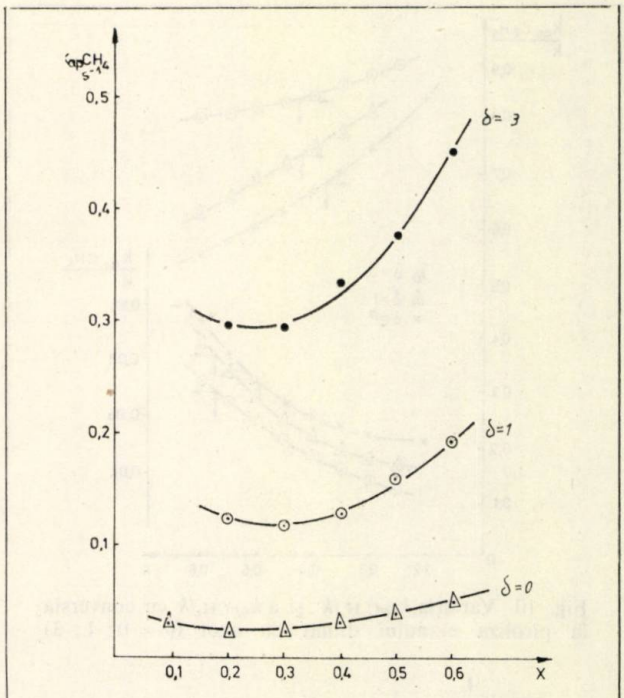


Fig. 8. Variația $k_{ap}C_2H_4$ cu conversia, la piroliza etanului diluat cu azot ($\delta = 0$; 1; 3), la 800 °C.

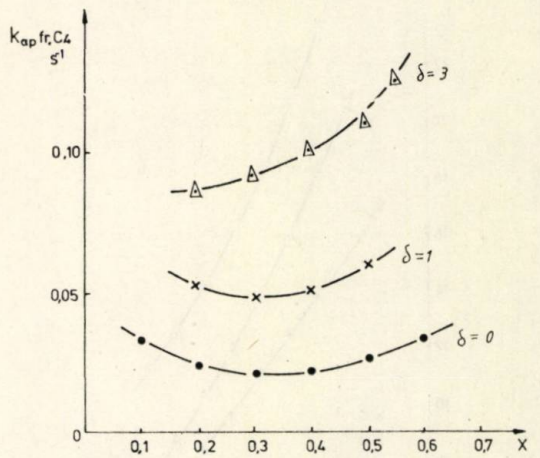


Fig. 9. Variația $k_{apfr.C_4}$ cu conversia, la piroliza etanului diluat cu azot ($\delta = 0$; 1; 3), la 800 °C.

Constanta de viteză pentru apariția metanului este mică și puțin influențată de diluant, deci metanul apare, mai ales, prin descompuneri monomoleculare (relativ neinfluențate de diluant), pe cînd constanta de apariție a etilenei este mare și dependentă în mare măsură de diluție. Din figura 10 se observă că valoarea raportului $k_{ap\ CH_4}/k$ variază puțin cu conversia și nu este influențată practic de diluant.

La creșterea diluției cu azot, valoarea raportului $k_{ap\ C_2H_4}/k$ este mai puțin dependentă de conversie. Ambele constante de viteză, pentru formarea etilenei și a metanului, variază puternic cu temperatura (fig. 7 și 8), deoarece energiile de activare pentru descompunerea radicalului etil și pentru ruperea legăturii C—C din C_2H_6 sînt mari. Valoarea mai mare a constantei de apariție pentru metan la piroliza etanului cu diluant, față de piroliza etanului pur, se datorește, probabil, participării moleculelor de azot la activarea etanului prin ciocniri bimole-

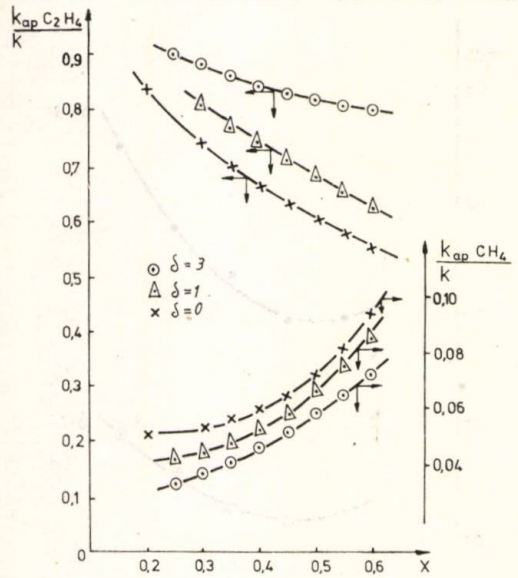


Fig. 10. Variația $k_{ap}C_2H_4/k$ și a $k_{ap}CH_4/k$ cu conversia, la piroliza etanului diluat cu azot ($\delta = 0; 1; 3$).

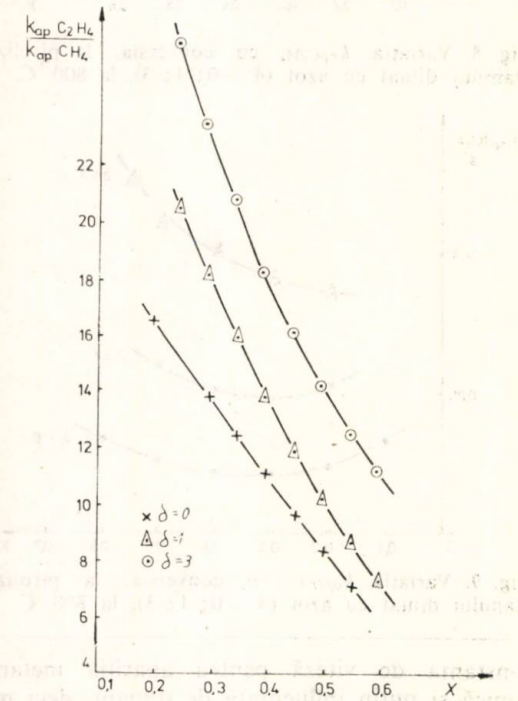


Fig. 11. Variația $k_{ap}C_2H_4/k_{ap}CH_4$ cu conversia, la piroliza etanului diluat cu azot ($\delta = 0; 1; 3$).

culare, energia acumulată de sistem transferîndu-se eficient numai moleculelor de etan, deoarece moleculele de azot foarte stabile nu se descompun. Prezența diluantului defavorizează reacțiile secundare bimoleculare pentru radicalul etil și favorizează descompunerea monomoleculară, la etilenă și hidrogen.

Întrucît formarea metanului corespunde în cea mai mare parte reacției de inițiere în care apare radicalul metil, iar formarea etilenei corespunde reacției de propagare în care se descompune radicalul etil, raportul $k_{ap\,C_2H_4}/k_{ap_4\,CH}$ reprezintă tocmai lungimea lanțului de reacție, prezentat în figura 11. Lanțul de reacție este mai mare în prezența azotului și se scurtează cu creșterea conversiei. Valorile obținute pentru lungimea lanțului de reacție la piroliza etanului (20 la $x = 0$) concordă foarte bine cu datele prezentate în literatură [18], obținute din distribuția produșilor.

Piroliza propanului

Din variația conversiei cu timpul de reacție și din distribuția produșilor obținută la piroliza propanului (fig. 12, 13), s-au calculat constantele de apari-

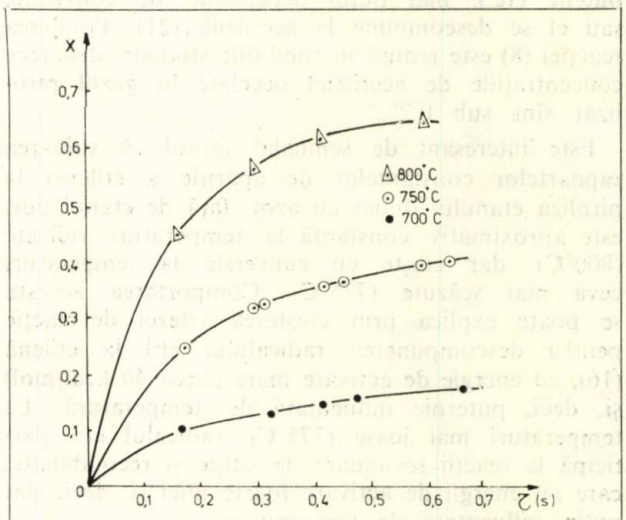


Fig. 12. Variația conversiei propanului cu timpul de reacție, la diferite temperaturi.

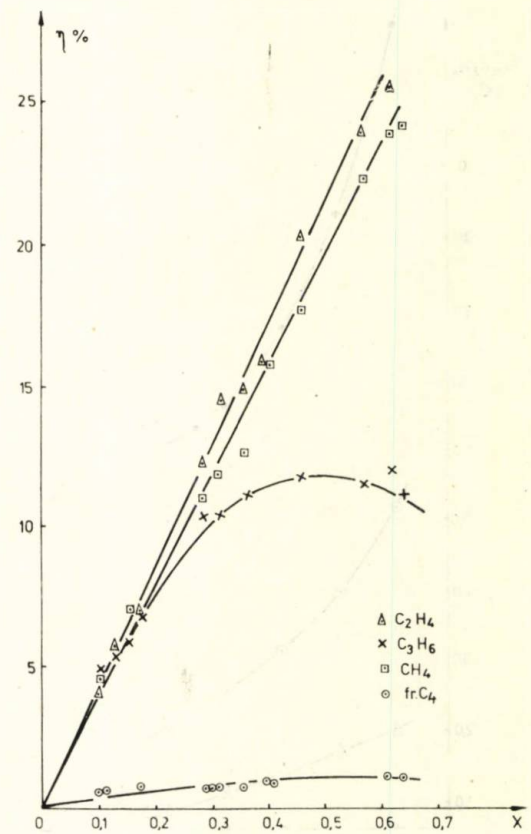


Fig. 13. Variația distribuției principalilor produși de reacție cu conversia, la piroliza propanului, între 700 și 800 °C.

Tabelul 2

VARIAȚIA CONSTANTELOR DE VITEZĂ PENTRU FORMAREA PRODUȘILOR ȘI A RAPOARTELOR LOR, LA PIROLIZA PROPANULUI, ÎN FUNCȚIE DE CONVERSIE ȘI TEMPERATURĂ

X	k_{ap} CH_4, s^{-1}		k_{ap} C_2H_4, s^{-1}		k_{ap} C_3H_6, s^{-1}		$k_{ap\ fr.\ C_4}$ ($\times 10^3$), s^{-1}		$k_{ap\ C_2H_4}/k_{ap\ C_3H_6}$ —		$k_{ap\ C_2H_4}/k_{ap\ CH_4}$ —		$k_{ap\ C_2H_4}/k_{ap\ fr.C_4}$ —	
	750°C	800°C	750°C	800°C	750°C	800°C	750°C	800°C	750°C	800°C	750°C	800°C	750°C	800°C
0,15	1,45	4,22	1,62	4,69	0,81	2,36	4,6	13,3	2,00	1,98	1,11	1,11	352	353
0,20	1,37	4,10	1,53	4,54	0,62	2,13	4,71	14,02	2,46	2,13	1,11	1,10	325	324
0,30	1,07	3,68	1,19	4,04	0,49	1,71	4,08	13,98	2,43	2,36	1,11	1,09	291	289
0,35	0,85	3,45	0,95	3,78	0,36	1,49	3,30	13,12	2,60	2,53	1,11	1,09	289	288
0,40	0,60	3,20	0,68	3,50	0,23	1,26	2,42	12,60	2,90	2,77	1,13	1,09	281	278
0,50	—	2,65	—	2,88	—	0,85	—	9,95	—	3,39	—	1,09	—	289
0,60	—	1,98	—	2,16	—	0,42	—	5,67	—	5,14	—	1,09	—	381

ție pentru etilenă, metan, propilenă și fracțiunea C_4, în funcție de conversie la diverse temperaturi (tabelul 2). Se observă că principalii produși rezultați la descompunerea termică a propanului sînt etilena și metanul, formate prin reacțiile (22) — (32):

$$C_3H_8 \rightarrow CH_3^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \quad (22)$$

$$CH_3^{\cdot} + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_3H_7^{\cdot} \quad (23)$$

$$C_3H_8 + C_2H_5^{\cdot} \rightarrow C_2H_6 + C_3H_7^{\cdot} \quad (24)$$

$$C_3H_7^{\cdot}\ \text{(primar)} \rightarrow CH_3^{\cdot} + C_2H_4 \quad (25)$$

$$C_3H_7^{\cdot}\ \text{(sec.)} \rightarrow H^{\cdot} + C_3H_6 \quad (26)$$

$$CH_3^{\cdot} + C_2H_6 \rightarrow C_4H_9^{\cdot} \quad (27)$$

$$CH_3^{\cdot} + C_2H_4 \rightarrow C_3H_7^{\cdot} \quad (28)$$

$$C_3H_6 + C_3H_8 \rightarrow 2\ C_3H_7^{\cdot} \quad (29)$$

$$2\ C_3H_6 \rightarrow C_3H_7^{\cdot} + C_3H_5^{\cdot} \quad (30)$$

$$C_3H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_3H_5^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \quad (31)$$

$$2\ CH_3^{\cdot} \rightarrow C_2H_6 \quad (32)$$

Inițierea pirolizei propanului are loc preponderent prin ruperea legăturilor C—C (22) și în această situație constantele de apariție ale etilenei și metanului ar trebui să fie egale. Rezultatele experimentale prezentate în tabelul 2 confirmă numai parțial această ipoteză, deoarece raportul lor se menține aproximativ constant, indiferent de conversie și de temperatură, dar constanta de apariție a etilenei este cu 10% mai mare, față de constanta de apariție a metanului.

Tabelul 3

ENERGIILE DE ACTIVARE PENTRU REACȚIILE DE FORMARE A PRODUȘILOR PE DOMENIUL 750—800°C, LA PIROLIZA PROPANULUI (cal/mol).

Produsul \ X	0,15	0,20	0,30	0,40
CH_4	46 600	47 900	53 900	73 000
C_2H_4	46 400	47 500	53 300	71 500
C_3H_6	46 700	53 800	54 500	74 200

Aceste date sugerează faptul că etilena se formează și din alte reacții decît pe seama descompunerii directe a propanului (22). De asemenea, radicalul $CH_3^{\cdot}$ din reacția (22) nu se transformă integral în CH_4, datorită unor reacții secundare (27), (28), (32).

După cum era de așteptat, energiile de activare pentru reacțiile de apariție a etilenei și a metanului sînt aproximativ egale (tabelul 3), dar mai mici ca valoare decît pentru piroliza etanului.

Reacțiile secundare la piroliza propanului se datoresc, mai ales, descompunerii propilenei mai puțin stabilă termodinamic decît etilena. Raportul $k_{ap\ C_2H_4}/k_{ap\ C_3H_6}$ reflectă cantitativ contribuția propilenei la desfășurarea reacțiilor secundare, care se amplifică pe măsura creșterii conversiei.

Descompunerea propilenei se face simțită la conversii ce depășesc 0,4 și este, probabil, bimoleculară, ducînd preponderent la formarea radicalilor alil și propil, după reacțiile (29) — (31), cu energii de activare mici. Radicalul alil este răspunzător în cea mai mare măsură de scăderea vitezei globale de reacție, datorită formării produșilor grei prin adiție și recombinare, capabili să capteze radicalii purtători de lanț $CH_3^{\cdot}$ și $H^{\cdot}$ (prezenți în concentrații relativ importante). Produșii grei se descompun ulterior la compuși cu masa moleculară mică (metan, etilenă, hidrogen), mai stabili. Radicalul propil regenerează propilenă sau se descompune, după izomerizare (acceptînd că la aceste temperaturi izomerizarea este posibilă [20]), în etilenă și metan. Constanta de apariție pentru fracțiunea C_4 variază cu conversia, atingînd un maxim la $x = 0{,}25$, iar valoarea raportului $k_{ap\ C_2H_4}/k_{ap\ fr.\ C_4}$, prezentat în tabelul 2, este aproximativ constant, relevînd interferența celor două procese. Ponderea fracțiunii C_4 crește la început pe seama reacțiilor radicalului alil, iar la conversii ridicate, ca rezultat al descompunerii produșilor grei.

Concluzii

— Relația stabilită pentru calculul constantelor globale de apariție a produșilor de reacție la piroliza etanului și propanului permite să se precizeze cursul reacțiilor de descompunere termică a acestor hidrocarburi pe domenii largi de conversii, comparabile celor obținute la scară industrială.

— Prin corelarea constantei de viteză pentru dispariţia materiei prime cu cea de formare a diverşilor produşi de reacţie, s-a putut aprecia cantitativ ponderea principalelor reacţii care au loc la piroliza etanului şi propanului, pondere ce nu poate fi apreciată din valorile constantelor globale de dispariţie a materiei prime folosite uzual în literatură.

— Folosindu-se constanta de viteză de apariţie a produşilor de reacţie la piroliza etanului şi a etanului diluat cu azot, s-au putut explica şi exprima cantitativ influenţa diluantului asupra cineticii globale şi implicaţiile lui în mecanismul de reacţie.

— Prelucrarea datelor experimentale la piroliza propanului a pus în evidenţă influenţa propilenei asupra cineticii globale şi asupra raportului în care se formează principalii produşi de reacţie.

— Cu ajutorul datelor din literatură referitoare la parametrii cinetici ai reacţiilor elementare implicate în piroliza etanului şi propanului şi al constantelor globale de viteză de dispariţie şi de apariţie a produşilor s-au argumentat unele scheme de mecanism al pirolizei, la conversii ridicate.

— Lungimea lanţului de reacţie calculată din raportul constantelor de apariţie a etilenei şi a metanului, la piroliza etanului, variază cu conversia şi cu diluţia şi concordă cu valorile obţinute prin alte metode.

Notaţii

A — materie primă;
a_0, b_0, c_0 — parametrii curbei $\eta_i = f(x)$;
a, β, β' — factori de frînare;
C — concentraţie;
k_0 — constanta globală de viteză a dispariţiei materiei prime, extrapolată la conversie 0 (s^{-1});
k_{ap_i} — constanta globală de viteză a apariţiei produsului i (s^{-1});
k_D — constanta globală de viteză a dispariţiei materiei prime, extrapolată la conversie totală (s^{-1});
k — constanta globală de viteză a dispariţiei materiei prime, (s^{-1});
P_i — produsul de reacţie i;
x — conversie;
x_∞ — conversie de echilibru;
δ — diluţie (moli diluant/moli materie primă);
ε — expansie (debit molar la ieşire din reactor/debit molar la intrare în reactor);
ν_i — coeficientul stoichiometric al produsului i;
η_i — randamentul în produsul i;
τ — timp de reacţie;
n — ordin de reacţie.

Bibliografie

1. VÂNTU, V., MIHAIL, R., MĂCRIŞ, V. şi IVĂNUŞ, GH., Piroliza hidrocarburilor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980.
2. DINTES, A. I. şi FROST, A. V., J. Obscii Him. 3, nr. 6, 1933, p. 747
3. ILLES, V., Acta Chimica Academiae Hungarica, 67, 1971, p. 41.
4. KALINENKO, R. A. şi NAMJOTKIN, E. S., Kinet. Katal. 20, nr. 1, 1979, p. 32.
5. MACCOLL, A., Chem. Rev., 69, nr. 1, 1969, p. 33.
6. CRYNES, B. L. şi ALBRIGHT, L. F., I. & E. C. Proc. Des. Dev., 8, 1969, p. 401.
7. BUEKENS, A. G., şi FROMENT, G. F., I. & E.C. Proc. Des. Dev. 7, 1968, p. 435.
8. ILLES, V. şi SZALAI, O., Maghyar Asvanyolaj. 19, nr. 7, 1978. p. 72.
9. LEVENSPIEL, O., Tehnica reacţiilor în ingineria chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967.
10. ILLES, V., A. kémia ujabb eredményei, 1980, p. 135.
11. FROMENT, G. F., VAN DE SREENE, B. O. BERGHE, P. J. V. şi GOOSSENS, A. G., A. I. Ch. E. J., 23, nr. 1, 1977, p. 93.
12. MURATA, M., TAKEDA, N. şi SAITO, S., J. Chem. Eng. Japan, 7, nr. 4, 1974, p. 286.
13. VÂNTU, V., ALBU, M., BENCOVSCHI, E., MATEI, V., POPA, L., POPESCU, M., URSU, C., FLORESCU, H., BOLOCAN I., GAVRILESCU, H. şi DIMITRIU, R., Congresul Naţional de Chimie, 1978, Rezumate, partea I, p. 277.
14. LIN, C. M. şi BACK, H. M., Canad. J. Chem., 44, nr. 505, 1966, p. 2357 2369.
15. LAIDLER, J. K. şi WOJCIECHOWSKI, W. B., Proc. Roy. Soc. London, A, 260, 1961, p. 91.
16. QUINN, P. C., Proc. Roy. Soc. London A. 275, 1963, p. 190.
17. SCACCHI, G., MARTIN, R. şi NICLAUSE, M., Bul. Soc. Chim. France, 1971, p. 731.
18. ZDONIK, B. S., GREEN, J. E. şi HALLEE, P. L., Manufacturing Ethylene, The Petroleum Publishing Co., Tulsa, Okla (S.U.A.), 1971.
19. RUMSINSKI, L. Z., Prelucrarea matematică a datelor experimentale Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974.
20. SZIROVICZA, L., Symposium über Aktuelle wissenschafliche Probleme der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen, Leipzig, 1979, p. 160.

Intrat în redacţie: 16.II.1982

brevete

PROCEDEU CONTINUU PENTRU OBŢINEREA SULFONAŢILOR DE PETROL, DESTINAŢI PROCESELOR DE EXTRACŢIE ŞI PRELUCRARE A ŢIŢEIULUI

Brevet R.S.R. nr. 82644

Invenţia se referă la un procedeu continuu pentru obţinerea sulfonaţilor de petrol cu greutăţi echivalente reglabile, utilizaţi ca substanţe tensioactive de bază în procesele de recuperare secundară şi terţiară a ţiţeiului, precum şi în prelucrarea acestuia pentru transport şi depozitare.

Prin procedeul conform invenţiei se sulfonează o motorină de cocsare cu un interval de fierbere cuprins între 170 şi 470°C şi cu un conţinut de 22—54% gr. hidrocarburi aromatice, cu volum 20%SO_3, iar pentru reglarea greutăţii echivalente a produsului sulfonat, în motorina de cocsare supusă sulfonării se introduc olefine cu 8—20 atomi de carbon, care în prezenţa agentului de sulfonare, cu rol de catalizator, se alchilează la hidrocarburile aromatice existente în motorină, concomitent cu sulfonarea.

Invenţia are următoarele avantaje:

— este un procedeu cu funcţionare continuă;

— permite reglarea greutăţii echivalente a produsului sulfonat;

— se obţin sulfonaţi de motorină, care se utilizează în procesele de recuperare secundară şi terţiară a ţiţeiului;

— alchilarea hidrocarburilor aromatice se realizează concomitent cu reacţia de sulfonare.

Dosar nr. 104542 Int. Cl.[3]: C11D11/04
Data înregistrării: 10.06.1981 Titular: Întreprinderea
Data publicării: 30.10.1983 „Dero", Ploieşti

GEORGETA FONTANELLA
GEORGETA POPESCU

Natura formațiunilor structurale ce caracterizează sistemele coloidale de hidrocarburi aditivate*

C.Z.: 541.18: 541.6

Se prezintă rezultatele obținute prin microscopie electronică privind natura formațiilor structurale ce caracterizează sistemele de natură coloidală de tipul unsorilor. Printr-o tehnică originală de lucru, în scopul obținerii unor replici corespunzătoare sistemelor studiate, se aduc dovezi ale formării de complecși moleculari între mediul de dispersie (hidrocarbura) și aditivii anticorozivi indigeni studiați. Caracterul amfifil al moleculei de aditiv explică formarea complecșilor moleculari, nucleul aromatic de tip benzotriazolic fiind centrul de formare al acestor complecși.

The results obtained in the electron microscopy study of the colloidal structures appearing in the grease systems were reported. The results were obtained by an original working technique that allows to obtain retorts of the systems. In this way, proofs were brought concerning the molecular complexes that are formed between the dispersing medium (i.e. hydrocarbon) and the Romanian anticorosive additives tested. The amphiphile character of the additive molecule explains the formation of the molecular complexes that have as central point the aromatic benzothiazole core.

Излагаются результаты, полученные электронной микроскопией относительно природы структурных образований, характеризующих коллоидные системы типа смазок. С помощью оригинальной техники работы, с целью получить соотвествующие изученным системам реплики, доказывается сбразование молекулярных комплексов между диспергирующей средой (углеводород) и изученными антикоррозионными аддитивами собственного производства. Амфифильный характер молекулы аддитива объясняет образование молекулярных комплексов, где центром комплексообразования является ароматическое ядро бензотризольного типа.

Proprietățile fizico-chimice ale aditivilor în sisteme nepolare de hidrocarburi și, prin aceasta, mecanismul lor de acțiune anticorosivă se pot explica și prin studii de structură. Mediul de dispersie, prin compoziția sa chimică, influențează micelizarea aditivului în sistem.

Primele determinări structurale ale unsorilor au fost realizate în 1941 de McBain, Marton și Vold [1], și continuate de Thiessen și Erdmann [2]. Interesul deosebit determinat de rezultatele acestor studii microscopice, precum și perfecționarea aparaturii și metodelor de lucru au făcut ca în anii care au urmat să se elaboreze o serie de studii și ipoteze privind structura unsorilor în diferite stadii de exploatare [3—5]. În aceste studii nu s-au indicat, însă, metodologiile folosite pentru investigarea electronooptică a structurii unsorilor, ceea ce a introdus un grad de dificultate în analiza și compararea rezultatelor. Pe de altă parte, trebuie să se țină seama de natura coloidală a unsorilor [6, 7]. De la definirea unsorii ca fiind un produs constituit dintr-un lubrifiant lichid și un agent de gelifiere solid, s-a ajuns la definiția (dată de American Society for Testing and Materials) prin care aceasta este o suspensie coloidală a unui agent de gelifiere solid sau semifluid într-un lubrifiant lichid, cu adaos de ingredienți speciali — aditivi —, care au rolul de a-i îmbunătăți proprietățile.

Comportarea sistemelor de săpun-ulei la temperaturi de peste 200°C, cînd se produce o dizolvare sau o dispersie fină a săpunului în ulei, cu formarea unui fluid de viscozitate joasă, explică natura coloidală a unsorii [6]. Prin răcire, se formează primele asociații de molecule de săpun, și la o temperatură critică acestea capătă dimensiuni coloidale. Fenomenul de asociere duce la o creștere a viscozității solului de săpun în ulei.

Bogie consideră unsorile ca sisteme coloidale alcătuite din două faze: suspensia și fluidul de referință [7].

În această lucrare se prezintă rezultatele investigării electronooptice, în scopul punerii în evidență a unor asociate moleculare care se formează între mediul de dispersie a unsorii (hidrocarbura) și aditiv. Aceste asociate se adsorb pe suprafața metalică, prin orientarea lor în stratul de adsorbție, izolînd-o în acest fel de acțiunea factorilor agresivi.

1. Aparatura și modul de lucru

Determinările structurale s-au realizat pe un microscop electronic tip MR-5, cuplat cu agregat de metalizare în vid de tip EPV-2. Pentru studierea probelor

* Lucrare comunicată la primul Simpozion de chimia coloizilor și suprafețelor, București, 13—14 mai 1983.

Chim. GEORGETA FONTANELLA și chim. GEORGETA POPESCU ICECHIM, Centrul de Chimie-Fizică, București.

în lumină polarizată, s-a folosit un microscop IOR—MC-1. Analizele au fost efectuate la tensiuni de accelerare de 50—60 kV şi la tensiuni de lucru ale ansamblurilor optice astfel alese, încît, în final, să rezulte o mărire a imaginii de 10^4 X.

Tehnica de lucru este rezultatul unei serii ample de determinări făcute în scopul obţinerii unor replici corespunzătoare sistemelor studiate.

Pregătirea probelor. Studierea la microscop a unei unsori nu conduce la imagini explicite, datorită fenomenelor optice de interfaţă dintre hidrocarbură şi săpunul metalic.

Pe de altă parte, s-a constatat că îndepărtarea rapidă a fazei lichide cu ajutorul unui solvent selectiv determină deformarea reţelei de fibre, ceea ce face discutabil rezultatul examinării probelor. De aceea, tehnica preparării probelor a constituit obiectul a numeroase investigaţii, unele dintre ele concretizîndu-se într-o metodologie foarte laborioasă; astfel, a fost practicată înlocuirea treptată a uleiului cu benzen, la temperaturi scăzute, urmată de eliminarea acestuia în vid [4], precum şi îndepărtarea fazei fluide cu etilenă lichidă [8] sau cu unii esteri ai acidului metacrilic [9].

Totuşi, pentru stabilirea principalelor caracteristici ale reţelei fazei solide, se presupune că, în aceleaşi condiţii de preparare a probei, este posibilă o deformare parţială a microstructurii unsorii, dar că aceasta evoluează univoc.

În cercetările efectuate au fost folosite unele tehnici de preparare a probelor, în funcţie de compoziţia lor, tehnici denumite în mod convenţional: metoda suspensiei, metoda acoperirii sau metoda replicii.

În metoda suspensiei, unsoarea se agită cu un mare exces de solvent volatil, în care faza solidă este practic insolubilă, respectiv 1:200 în eter de petrol sau pentan. După repetarea spălării decantatului de 3—4 ori, o picătură de suspensie este plasată pe un film de colodiu, fixat pe un suport de probă din sită metalică, şi se aşteaptă evaporarea solventului. În final, proba este metalizată cu paladiu sau crom, sub un unghi de 10—15°.

Metoda acoperirii se deosebeşte de metoda suspensiei prin aceea că proba este întinsă în strat subţire pe un suport de probă acoperit cu film, apoi se spală cu cîteva picături de solvent. După uscare, se procedează la metalizarea cu paladiu.

În metoda replicii [10], după aplicarea unui strat subţire de unsoare pe o lamă de microscop, aceasta este cufundată în eter de petrol sau heptan. Operaţia, destinată dizolvării uleiului, se repetă de 3—4 ori, după care lama se introduce în aparatul de metalizare şi se acoperă cu un strat de cărbune la incidenţa normală (100 Å). Filmul astfel obţinut se secţionează cu un vîrf ascuţit, după care se desprinde în acid flourhidric 10%; săpunul care aderă la cărbune este îndepărtat prin spălare repetată cu un amestec de 1:1 apă şi alcool izopropilic fierbinte. După uscare, filmul este fixat pe un suport de probă şi se supune examinării microscopice.

Alegerea uneia din cele trei metode este condiţionată, în special, de caracterul fazei solide ce urmează a fi evidenţiată. Trebuie ţinut seama de faptul că expunerea îndelungată în fluxul electronic distruge fibrele de săpun cu dimensiuni reduse şi provoacă modificarea formei şi poziţiei celor cu dimensiuni mai mari, inconveniente care sînt eliminate prin metoda replicii. Pe de altă parte, prin acoperirea cu cărbune, detaliile fine ale probei se pierd în structura filmului, ceea ce prejudiciază observarea suprafeţei fibrelor sau a panglicilor de component solid. De aceea, în unele cazuri, s-au utilizat aceste metode combinate.

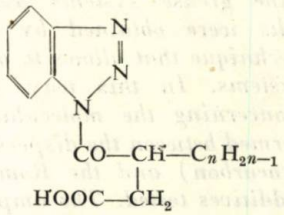
S-au efectuat trei serii de determinări de structură, pentru trei faze diferite:

I — agent de gelifiere, săpun Al—Li, fără solvent naftenoparafinic;

II — agent de gelifiere dublu cationic, în solvent naftenoparafinic, la diferite temperaturi: 100, 150, 225°C;

III — sistemul obţinut în faza a II-a, la temperatura de 225°C şi aditivat cu 5% din aditivii luaţi în studiu. Temperatura maximă de 225°C este cea stabilită de autori prin studiul polarităţii şi polarizării termice a moleculelor de aditiv anticorosiv.

S-au studiat aditivi anticorosivi de diferite structuri chimice: derivaţi succinici ai benzotriazolului de forma C_nH_{2n-1}, unde $n = 8, 9, 12$ [11, 12], avînd structura:



— derivat halogenat al benzotriazolului (5-Cl-benzotriazol);

— amida acidului oleic;

— diciclohexilaminonitrit (inhibitor volatil);

— aditivul de import multifuncţional Vanlube 72 (compus organic cu sulf şi plumb).

2. Rezultate şi discuţii

Determinările din faza I au avut rolul de a servi ca etalon pentru urmărirea înglobării, prin micelizare, a agentului de gelifiere în mediul de dispersie. Micrografiile obţinute (10.000 X) arată, după cum se vede în figura 1, agregate cristaline în formă de benzi, cu lungimi de 5—8 μ şi zone difuze de săpun în formare. Săpunul dublu cationic, în acest caz Al—Li (fig. 2), este mai bine format, cu fibre mai dense, care au tendinţe de răsucire, ceea ce duce la presupunerea că acest săpun va reţine mai bine mediul de dispersie, comparativ cu săpunul monocationic.

Determinările de structură din faza a II-a s-au realizat la trei temperaturi diferite, observîndu-se o stabilizare a edificiului structural. Temperatura maximă de 225°C este cea stabilită prin studiul polarităţii şi polarizării termice a moleculelor de aditiv anticorosiv. Sub influenţa temperaturii se formează fibre subţiri de săpun (0,01—0,02 μ), în formaţii de tip dentritic, care includ o reţea difuză de microgeluri şi agregate cristaline sub formă de benzi lungi striate, cu lungimi medii de 2,5—3 μ, care se unesc între ele formînd o macroreţea bine configurată, cu goluri de circa 2 μ. La temperatura de 225°C, zonele difuze de săpun sînt mai rare (fig. 3).

Fig. 1. Micrografia stearatului de aluminiu (10.000 X)

Fig. 2. Micrografia săpunului dublu cationic stearat de Al—Li (10.000 X)

Determinările de structură din faza a III-a au ca bază suportul de aditivare caracterizat în faza a II-a. Aditivarea cu fiecare aditiv luat în studiu s-a efectuat în timpul răcirii suportului. Micrografiile obținute pentru peliculele astfel formate sînt prezentate comparativ cu pelicula neaditivată. Analizînd structurile obținute, se constată o menținere a configurației suportului de aditivare din faza a II-a și a peliculei neaditivate, în cazul aditivilor de tipul derivaților succinici ai benzotriazolului, constatare care vine în sprijinul afirmației că moleculele de aditiv cu puternică polaritate formează agregate complexe stabile, prin interacțiunea lor cu moleculele mediului de dispersie (în acest caz suportul de aditivare) [13]. Un aspect deosebit îl prezintă aditivul A_3 — derivatul succinic al benzotriazolului cu partea nepolară de forma C_nH_{2n-1}, cu lanț hidrocarbonat lung $n = 12$; a cărui prezență duce la o rearanjare structurală a edificiului, fapt dovedit de formarea unei rețele omogene foarte dense, avînd ca principal motiv de aranjare în rețea un sistem de fibre răsucite puternic, cu lungimi de circa 0,2—0,5 μ (fig. 4). Apariția singulară a fibrelor în cîmpul electronooptic este accidentală; sînt prezente împletiri ale acestora în tronsoane bine configurate, a căror lungime poate atinge 1,5 μ, sau în configurații stelate de 1,0—1,3 μ. Formațiile fibroase, dense, aparțin aditivului, și benzile mai lungi, săpunului dublu cationic (2—3 μ), pe care le înconjoară. Nu se observă zone difuze de săpun, dispunerea fibrelor fiind aproape uniformă pe întreaga suprafață. În cazul acestui aditiv apare mai evident caracterul scheletic al rețelei, care este mai densă decît a suportului neaditivat. Aceasta duce la o bună reținere a fazei de dispersie (uleiul naftenoparafinic) în structura sa, dovedită de stabilitatea coloidală și de proprietățile electrice și de interfață metal-peliculă.

Pentru ceilalți aditivi, se observă, în general, o structură inconstantă, care prezintă formații de fibre răsucite, dar mai puțin dezvoltate decît în cazul aditivului A_3. Structurile formate datorită prezenței aditivului halogenat al benzotriazolului (5 Cl-benzotriazol) sînt asemănătoare cu cele ale aditivilor A_1 și A_2 (derivați succinici ai benzotriazolului cu $n = 8$ și, respectiv, $n = 9$), structuri care apar sub forma unor benzi bine constituite, cu margini netede, avînd lungimi de 10—15 μ și lățimi care variază între 0,2 și 1 μ. Frecvent, în cîmpul electronooptic se constată prezența configurațiilor amorfe (mai ales, pentru aditivul A_1), cît și sub forma de asocieri rare. Analizînd structura obținută cu amestecul de aditivi benzotriazol și inhibitor volatil, se poate afirma că aceasta se situează între structura arătată de aditivul A_3 și de aditivii 5-Cl-benzotriazol (fig. 5). În principiu, o parte din faza dispersată se dispune în fibre răsucite, cu lungimi de circa 0,2 μ; o altă parte a fazei solide se dispune sub forma unor aglomerări cvasicompacte sau ca o masă difuză, care se dispersează în cîmp pînă la formarea unor particule singulare de 0,01—0,02 μ.

Structuri cu totul deosebite prezintă amida acidului oleic și aditivul de import Vanlube 72, care nu formează fibre răsucite, ci o serie de asociații compacte, distribuite neuniform în mediul de dispersie (fig. 6, 7). Fibrele de săpun dublu cationic se disting sub forma

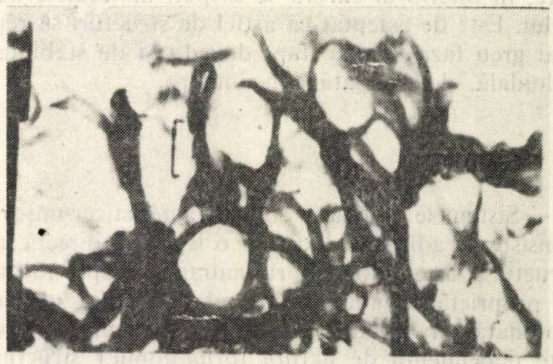


Fig. 3. Suport de aditivare (săpun dublu cationic) în ulei naftenoparafinic, la temperatura de 225°C.

Fig. 4. Suport de aditivare I cu 5% A_3.

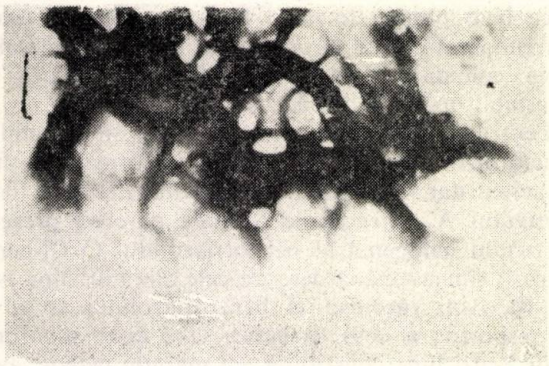


Fig. 5. Suport de aditivare I cu 5% 5-Cl-benzotriazol.

Fig. 6. Suport de aditivare I cu 5% amida acidului oleic.

unor fibre scurte concrescute în fascicule compactizate, în interiorul cărora se dispun moleculele aditivului. Este de aşteptat ca astfel de structuri să reţină mai greu faza lichidă, fapt dovedit şi de stabilitatea coloidală, determinată concomitent.

3. Concluzii

— Sistemele studiate sînt caracteristice unsorilor consistente aditivate, existînd o legătură directă între structura sistemului-suport înainte şi după aditivare şi proprietăţile anticorosive ale peliculei obţinute. Totodată, stabilitatea în timp a peliculei aditivate este dependentă de natura formaţiunilor structurale ale sistemului şi de rearanjarea acestora, influenţată de structura chimică a aditivului.

— Luînd în considerare aceste date, se poate afirma că structura chimică a aditivilor cu efect anticorosiv pentru sistemele caracteristice unsorilor consistente este dată de prezenţa unui nucleu aromatic de tip benzotriazol, cu grupări puternic polare şi lanţ hidrocarbonat lung, care conferă moleculei caracter amfifil; o astfel de moleculă are polaritate mare, o putere de adsorbţie deosebită pe suprafeţe solide şi interacţionează cu moleculele mediului de dispersie, formînd complecşi moleculari — nucleul aromatic fiind centrul de formare al acestor complecşi.

Astfel, de exemplu, este posibilă formarea unor complecşi între moleculele aditivului A_3 şi săpunul de aluminiu sau aluminiu-litiu de forma:

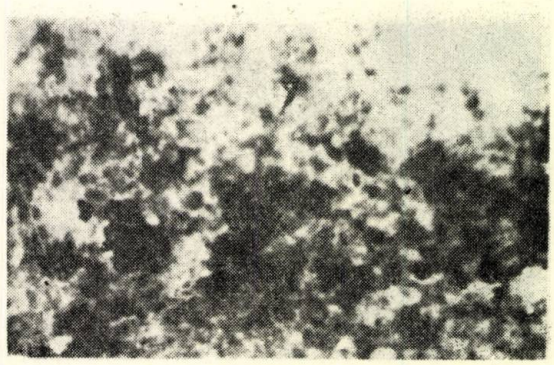
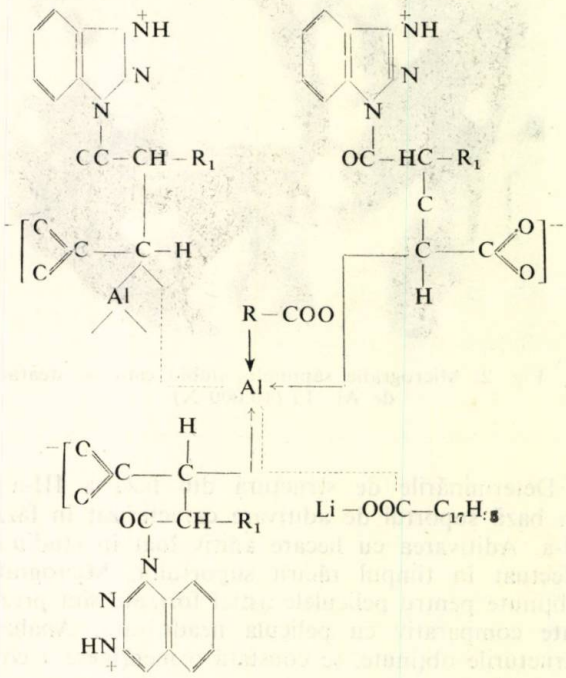


Fig. 7. Suport de aditivare I cu 5% aditiv din import (Vanlube 72).



Aceste combinaţii complexe sînt rezistente şi stabile, avînd ca efect formarea unei pelicule dense adsorbite pe metal, fapt confirmat şi de studiul proprietăţilor de adsorbţie-chemosorbţie ale aditivilor, utilizînd metoda potenţiodinamică de trasare a curbelor de polarizare anodică şi catodică [14].

Bibliografie

1. McBAIN, J. W., MARTON L. şi VOLD, R. D., J. Amer. Chem. Soc. 63, 1941 p. 1990.
2. THIESSEN, P. A. şi ERDMANN, H., Z. Physik. Chem. 1944, p. 193.
3. VINOGRADOV, G. V. şi SINIŢÎN, B., J. Inst. Nefti 47, 1961, p. 357.
4. KEMPE, J., Chem. Technik 20, 1968, p. 691.
5. VITALI, R. şi BORZA, M., National Lubrication Greases Institut, Spokesman U.S.A., iul. 1969.
6. Van LIEBL, X. şi VAMOS, E., Schmiertechnik Tribology 15, 1968, p. 217.
7. BOGIE, K., Lubrication Technology, ASME Trans. 3, 1968, p. 90, 992.
8. PETERSON, W. H. şi BODI, A., J. Physic. Chem. 57, 1953, p. 30.
9. WILSON, J.W., National Lubrication Greases Institut U.S.A., Spokesman 25, 1963, p. 165.
10. ROONEY, G., şi BIRD, R., J. Inst. Petrol 49, 1963, p. 256.
11. FONTANELLA, G., Brevet R.S.R. 74925, 1981.
12. FONTANELLA, G., Brevet R.S.R. 74926, 1981.
13. FONTANELLA, G., „Cercetări în domeniul aditivilor pentru unsori", teză de doctorat, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni", Iaşi, 1980, p. 153.
14. POPESCU, G., FONTANELLA, G. şi PEPENAR I., Rev. Chim. (Bucureşti,) 33, 1982, p. 170.

Intrat în redacţie: 5.IX.1983

CORNELIU ONISCU
GHEORGHE SURPĂȚEANU
EUGEN HOROBA

Studiu teoretic și experimental privind sinteza derivaților N și O substituiți ai pirolidonei

C.Z. 547.745

Lucrarea prezintă un studiu teoretic și experimental al reactivității pirolidonei sodice. Acesta a fost realizat prin metoda orbitalilor moleculari și a orbitalilor moleculari de frontieră, varianta CNDO/2. Rezultatele teoretice permit să se aprecieze că reacția pirolidonei sodice cu un agent electrofil conduce la un amestec de compuși ai pirolidonei substituiți la azot și oxigen. Experimental, prin reacția pirolidonei sodice cu cloracetamidă, s-au sintetizat produse substituite, atît la azot cît și la oxigen, separîndu-se prin cromatografie pe coloană și obținîndu-se N-amidometilen pirolidona-2, compus denumit piracetam.

A theoretical and experimental study on the reactivity of sodium derivative of pyrolidone-2 has been carried out. Thus, the CNDO/2, molecular orbital procedure method and frontier molecular orbital theory have been used. The theoretical results allowed to appreciate that in a reaction with an electrophile reagent a N and O substituted pyrolidone-2 reaction mixture was obtained. Experimentaly, using the sodium derivative of pyrolidone-2, the N-amydomethylene pyrolidone-2 has been synthetized.

Работа содержит теоретическое и экспериментальное изучение реактивности натриевого пирролидона. Теоретическое изучение осуществлялось при помощи метода молекулярных орбиталей и граничных молекулярных орбиталей, вариант CNDO/2. Теоретические результаты позволяют сделать вывод, что реакция натриевого пирролидона с электрофильным агентом ведет к образованию смеси производных пирролидона, замещенных у азота и кислорода. Экспериментально, реакцией натриевого пирролидона с хлорацетамидом были синтезированы продукты, замещенные как у азота, так и у кислорода. Разделением хроматографическим путем был получен N-амидометиленпирролидон-2, называемый пирацетам.

Dintre medicamentele psihotonice utilizate cu succes, se remarcă piracetamul și meclofenoxatul. Piracetamul, sintetizat prin amidarea 2-oxo-1-pirolidinoacetatului de etil cu amoniac gazos [1], acționează selectiv asupra telencefalului, mărind randamentul energetic al celulelor scoarței cerebrale și potențialul neurofiziologic [2]. Meclofenoxatul, derivat de acid fenoxiacetic [3—5] este un regulator al activității celulei nervoase, stimulînd funcția scoarței cerebrale și procesele biochimice neuronale [6, 7].

Plecînd de la aceste observații s-au obținut, în cadrul unor cercetări anterioare, derivați care reunesc componenta pirolidonică și baza meclofenoxat [8].

În lucrare, se încearcă elucidarea formei sub care reacționează pirolidona în reacțiile cu derivații halogenați de tip cloracetat.

Studiu teoretic

În prima parte, sînt tratate cîteva aspecte teoretice, privind reactivitatea pirolidonei sodice în reacție cu agenți electrofili.

În medii polare, derivatul sodat al pirolidonei poate fi considerat ca un compus cu un pronunțat caracter ionic. Sarcina negativă din derivatul sodat al pirolidonei este delocalizată pe ansamblul celor trei atomi N—C—O, conform reprezentării din figura 1. Este de așteptat ca, în unele reacții cu sisteme

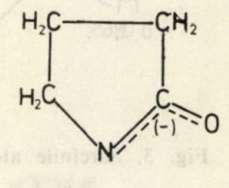


Fig. 1. Repartizarea electronilor în ionul de pirolidonă.

Dr. ing. CORNELIU ONISCU, dr. chim. GHEORGHE SURPĂȚEANU și ing. EUGEN HOROBA, Institutul Politehnic-Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

moleculare cu centre de reacție electrofile, să existe o concurență, în ceea ce privește participarea azotului sau oxigenului din anionul pirolidonei sodice. În acest sens, s-a considerat oportun să se studieze reactivitatea acestui anion. S-a ales ca metodă de investigare metoda orbitalilor moleculari, varianta CNDO/2 [8]. Geometria anionului a fost aproximată, conform figurii 2. S-au păstrat în același plan atomii de oxigen, carbon, azot și atomii adiacenți acestora. Ținînd seama de această geometrie, s-au calculat sarcinile atomice totale. Rezultatele sînt date în figura 3.

Energiile orbitalilor moleculari de frontieră HOMO (orbitalul molecular ocupat de energia cea mai înaltă) și LUMO (orbitalul molecular vacant de energia cea mai joasă) și coeficienții orbitalilor atomici ai atomilor de azot și oxigen, virtuale centre de reacție, corespunzători orbitalilor de frontieră, sînt prezentați în tabelul 1. O analiză atentă a datelor prezentate în tabelul 1 evidențiază faptul că este greu de stabilit care dintre atomii de azot și oxigen din sistem ar fi mai reactivi. Această afirmație se face ținînd seama de valorile apropiate ale coeficienților orbitalilor atomici ai acestor atomi din orbitalul de frontieră HOMO (−0,6988 pentru azot și −0,6442 pentru oxigen). În plus sarcinile atomice totale ale acelorași doi atomi variază în sens invers coeficienților orbitalilor atomici. Pentru o mai bună înțelegere a acestor afirmații, se redă, în continuare, o formă simplificată a ecuației G.P. (perturbație generalizată) de calcul a energiei de interacțiune ΔE a două sisteme moleculare R și S, reprezentate în figura 4 [9, 10].

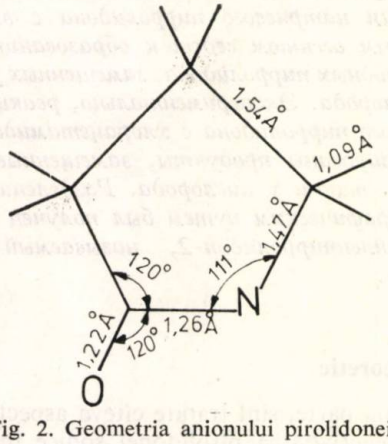


Fig. 2. Geometria anionului pirolidonei.

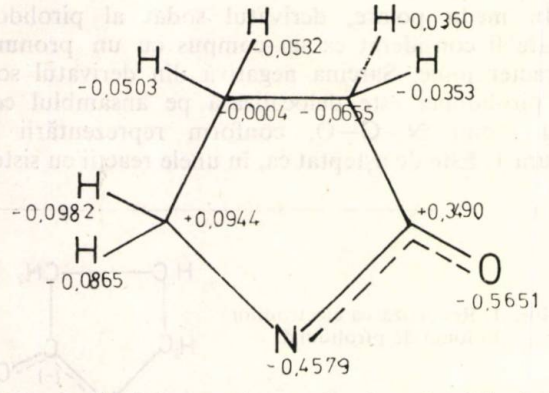


Fig. 3. Sarcinile atomice totale ale anionului pirolidonei.

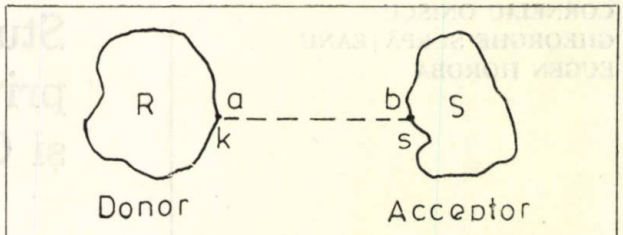


Fig. 4. Interacțiunea a două sisteme moleculare R și S.

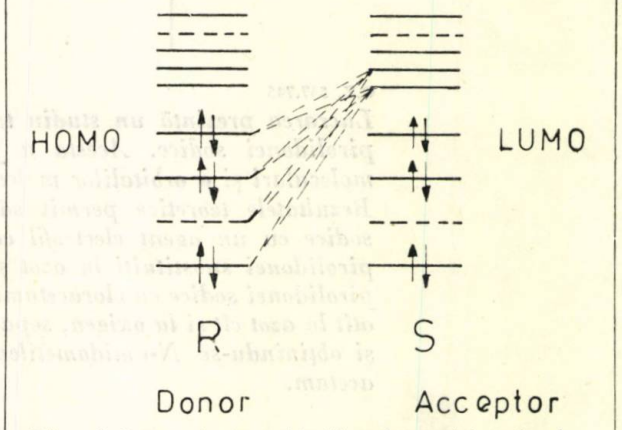


Fig. 5. Interacțiunea orbitalilor sistemului molecular R cu orbitalii sistemului molecular S.

Tabelul 1

ENERGIILE ORBITALE ȘI COEFICIENȚII ORBITALILOR ATOMICI AI ANIONULUI DE PIROLIDONĂ

Orbitalul	E eV	Coeficienți	
		N	O
HOMO	−3,03381	−0,6988	−0,6442
LUMO	12,46943	0,2793	0,2315
Q		−0,4579	−0,5651

$$\Delta E = -\frac{Q_k \cdot Q_s}{\varepsilon_s \cdot R_{ks}} - \sum_{R}^{oc} \sum_{S}^{noc} 2 \frac{(C_{ka} \cdot C_{sb} \cdot \beta_{ab})^2}{E_R - E_S} \quad (1)$$

unde:

$Q_k > Q_s$ sînt sarcinile atomice totale ale atomilor k, respectiv, s;

ε_s — constanta dielectrică efectivă a mediului de reacție;

R_{ks} — distanța dintre atomii k și s;

C_{ka}, C_{sb} — coeficienții orbitalilor atomici a, respectiv, b, aparținînd atomilor k, respectiv, s, între care are loc interacțiunea;

β_{ab} — integrala de rezonanță dintre orbitalii a și b;

E_R, E_S — energiile orbitalilor moleculari ocupați ai donorului R și, respectiv, ai acceptorului S;

$\sum_{R}^{oc}$, $\sum_{S}^{noc}$ — însumează toate interacțiunile dintre orbitalii dubli ocupați ai lui R cu toți orbitalii vacanți ai lui S (fig. 5).

Ecuația (1) este valabilă pentru interacțiunile donor-acceptor. În termeni de frontieră, ecuația (1) se reduce la:

$$\Delta E = -\frac{Q_k \cdot Q_s}{\varepsilon_s \cdot R_{ks}} - 2\frac{(C^f_{ka} \cdot C^f_{sb} \cdot \beta_{ab})^2}{E^f_R - E^f_S} \qquad (2)$$

unde:

C^f_{ka}, C^f_{sb} sînt coeficienții orbitalilor atomici din orbitalii de frontieră;

f — HOMO sau LUMO;

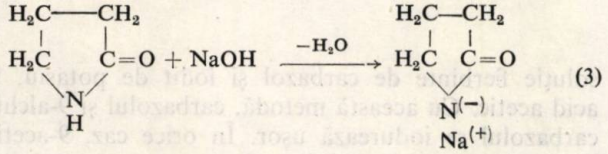
E^f_R, E^f_S — energiile orbitalilor moleculari de frontieră.

În baza ecuației (2), termenul întîi al acesteia va fi mai mare în cazul interacțiunii dintre pirolidona sodică cu un agent electrofil, prin intermediul atomului de oxigen ($Q_o = -0{,}5651$). Cel de-al doilea termen al ecuației va avea valoare mai mare în cazul interacțiunii pirolidonei sodice cu un agent electrofil prin intermediul atomului de azot. Cu alte cuvinte, este dificil de afirmat cu certitudine care dintre cei doi atomi (centre nucleofile de reacție), azotul sau oxigenul, este mai reactiv.

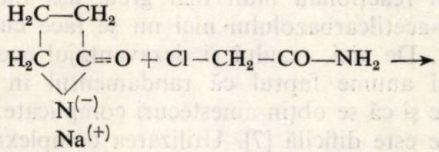
Se poate afirma că în reacția derivatului sodat al pirolidonei cu cloracetamida se va obține un amestec de compuși N și O substituiți ai pirolidonei.

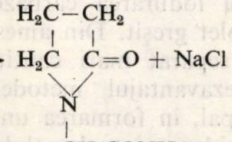
Partea experimentală

Se prezintă modul de sinteză a N-amidometilen pirolidonei-2, descrisă prin reacțiile:



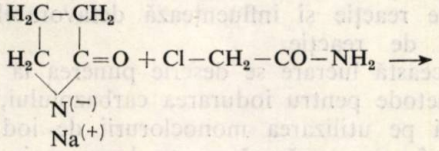
(3)

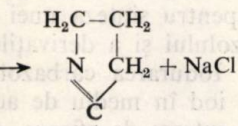




(4)

(I)





(5)

(II)

care confirmă posibilitățile de reacție la azot și oxigen.

Pirolidona s-a tratat în mediu de toluen anhidru cu hidroxid de sodiu solid, iar prin distilarea azeotropă a apei s-a obținut pirolidona sodică. Aceasta s-a separat prin răcire și filtrare, după care s-a condensat în alcool etilic absolut cu cloracetamidă. Condensarea cloracetamidei cu pirolidonă sodică s-a realizat la raport molar de 2:1, la temperatura de reflux a alcoolului etilic, timp de două ore. După aceasta, s-a filtrat clorura de sodiu formată, s-a distilat alcoolul, iar reziduul s-a cristalizat prin răcire. Produsul solid s-a dizolvat în DMF și s-a trecut peste coloană cromatografică cu umplutură de aluminiu. Eluția s-a făcut cu un amestec de eter de petrol și eter etilic. S-a separat mai întîi derivatul substituit la oxigen (II), cu p.t. 107°C, apoi derivatul substituit la azot (I) cu p.t. 148—150°C. În final, s-a mai separat cloracetamida nereacționată. Gruparea probelor eluate s-a făcut pe baza cromatografierii analitice a acestora pe strat subțire fluorescent, de Kisselgel 60 F_{254}, Merck. Compușii I și II, au viteze de migrare diferite, aceleași analize elementare, puncte de topire diferite și prezintă spectre în IR diferite. Derivatul N-substituit (I) prezintă o bandă de absorbție largă, în regiunea 1 620—1 700 cm^{-1} (solid KBr). Derivatul O-substituit (II) prezintă o bandă de absorbție mai îngustă, în regiunea 1 660—1 710 cm^{-1} (solid KBr). Din analiza compoziției amestecului de reacție, se poate afirma că reacția decurge preferențial la azot. Compusul N substituit, însă, nu este singurul produs final de reacție. Produsul (I) cu p.t. 148—150°C se încadrează în caracteristicile indicate în literatură pentru piracetam.

Concluzii

1. În lucrare s-a întreprins un studiu teoretic privind reactivitatea derivatului sodat al pirolidonei-2. Ca mijloc de investigație, s-a folosit metoda de calcul de orbitali moleculari, varianta CNDO/2 și teoria orbitalilor moleculari de frontieră.

2. Rezultatele teoretice obținute duc la concluzia că, în reacțiile derivatului sodat al pirolidonei-2 cu agenți electrofili, se obțin amestecuri de derivați N și O substituiți.

3. Experimental, pornindu-se de la derivatul sodat al pirolidonei-2, s-a sintetizat N-amidometilenpirolidona-2, în urma reacției rezultînd, însă, un amestec de compuși N și O substituiți, care s-au separat prin cromatografie pe coloană. Rezultatele confirmă prevederile studiului teoretic.

4. Derivatul N substituit corespunde produsului piracetam.

Bibliografie

1. MORREN, H., Brevet Belgia, nr. 3459738, 1969.
2. * * *, „Nootropil", Division Pharmaceutic, Bruxelles, 1975.
3. THUILLIER, G. și RUMPF, P., Bul. Soc. Chim. France, 1960, p. 1786.
4. THUILLIER, G., Chim. Thér., 2, 1966, p. 82.
5. ONISCU, C., BOTEZ, G. și NIȚELEA, I., Brevet R.S.R., nr. 61526, 1974.
6. RUMPF, P., Chim. Thér., 2, 1966, p. 78.
7. THUILLIER, G. și THUILLIER, J., Arzneimittel Forschung, 14, 1966, p. 561.
8. POPLE, J. A. și BEVERIDGE, D. L., „Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw Hill, London, 1970.
9. FLEMING, J., „Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions" Wiley, London, 1976.
10. FUKUI, K., „Theory of Orientation and Stereoselection", 2, Springer Verlag, Berlin, 1975.

Intrat în redacție: 9.VIII.1983

JAN PIELICHOWSKI
JAN B. KYZIOL

Iodurarea carbazolului și a derivaților săi

C.Z.: 547.759.3: 546.15

Carbazolul, etilcarbazolul, 9-n-hexadecilcarbazolul, 9-benzilcarbazolul, 9-fenilcarbazolul și 3-clorcarbazolul au fost iodurate cu ajutorul clorurii de iod. În condiții diferite, carbazolul și derivații săi au fost ioduraţi la monoiodcarbazol, diiodcarbazol, triiodcarbazol și tetraiod-carbazol. Sînt discutate proprietățile spectrale (UV, IR, RMN) ale iododerivaților sintetizaţi ai carbazolului.

Carbazole, ethylcarbazole, 9-n-hexadecylcarbazole, 9-benzylcarbazole, 9-phenylcarbazole and 3-chlorocarbazole were iodinated using iodine chloride. Under different conditions carbazole and its derivatives were iodinated to monoiodocarbazole, diiodocarbazole, triiodocarbazole and tetraiodocarbazole. Spectral properties (UV, IR, NMR) of the synthesized iododerivatives of carbazole were discussed.

Карбазол, этилкарбазол, 9-н-гексадецилкарбазол, 9-бензилкарбазол, 9-фенилкарбазол и 3-хлоркарбазол были иодированы с помощью хлористого иода. В определенных различных условиях карбазол и его производные были иодированы до моно-, ди-, три- и тетракарбазола. Обсуждаются спектральные (УФ, ИК, ЯМР) свойства синтезированных иодопроизводных карбазола.

Halogenarea carbazolului și a derivaților săi se produce inițial în pozițiile 3 și 6 ale inelului carbazolic și, ulterior, în pozițiile 1 și 8.

Clorurarea [1] și bromurarea [2] decurg în mod asemănător și cu o viteză apreciabilă. În opoziție cu aceasta, iodurarea carbazolului și a derivaților săi prezintă diferențe importante, datorită formării acidului iodhidric care împiedică producerea derivaților ioduraţi. De aceea, folosirea iodului liber pentru iodurare necesită utilizarea unei substanțe care să îndepărteze acidul iodhidric format. Legarea acidului iodhidric poate fi făcută, de exemplu, de piridină [3], iar îndepărtarea, prin oxidarea sa. Ca agenți oxidanți ai acidului iodhidric format se pot utiliza o serie întreagă de substanțe.

În acest scop servesc pentoxidul de iod, trioxidul de sulf, apa oxigenată, acidul peracetic, acidul azotic [5] și altele [6]. Utilizarea acidului azotic ca agent de oxidare ridică multe probleme, datorită faptului că se constată o foarte ușoară nitrare a carbazolului. Utilizarea oxidului mercuric în soluție alcoolică nu poate garanta o puritate satisfăcătoare a produșilor de reacție și un randament mulțumitor. Interesantă pare să fie metoda cu iodat—iodit pentru iodurarea carbazolului [7—9]. Metoda constă în adăugarea unei soluții de 100% în exces de iodat de potasiu într-o soluție fierbinte de carbazol și iodit de potasiu, în acid acetic. Cu această metodă, carbazolul și 9-alchilcarbazolul se iodurează ușor. În orice caz, 9-acetilderivații reacționau mult mai greu, așa încît iodurarea 9-acetilcarbazolului nici nu se face cu această metodă. De aici, rezultă și dezavantajul acestei metode, și anume faptul că randamentul în produși este mic și că se obțin amestecuri complicate, a căror separare este dificilă [7]. Utilizarea complexului iod-morfolină pentru iodurarea carbazolului a dus la un rezultat complet greșit. Din amestecul produșilor de reacție s-au separat mari cantități de carbazol nereacționat. Dezavantajul metodelor menționate constă, în principal, în formarea unei mari cantități de produși de oxidare ai carbazolului, precum și în conversia incompletă a substratului, ceea ce, în cele din urmă, produce mari greutăți la separarea produșilor de reacție și influențează defavorabil randamentul de reacție.

În această lucrare se descrie punerea la punct a unei metode pentru iodurarea carbazolului, care se bazează pe utilizarea monoclorurii de iod și care elimină în mare măsură aceste dezavantaje. Metoda a fost utilizată pentru sinteza unei serii de derivați cu iod ai carbazolului și a derivaților săi vinilici în special [10, 11]. Iodurarea carbazolului cu ajutorul monoclorurii de iod în mediu de acid acetic glacial s-a dovedit a fi extrem de eficace, pentru obținerea unei serii întregi de derivați ioduraţi ai carbazolului. În cea mai mare parte a cazurilor, substituția se

Prof. dr. doc. ing. JAN PIELICHOWSKI și dr. doc. JAN B.KYZIOL—, Institutul Politehnic din Krakowia — Polonia, Institutul de Chimie și Tehnologie Organică.

petrece cu o viteză mare, garantează randamente mulțumitoare și purificarea produșilor de reacție nu produce greutăți deosebite. Metoda descrisă permite obținerea de 1,3,6-triiodcarbazol și de 1,3,6,8-tetraiodcarbazol, a căror sinteză pe alte căi este practic imposibilă. Numai în condiții foarte critice există primejdia formării de produși auxiliari în cazul iodurării carbazolului și a derivaților săi, care nu sînt substituiți în poziția 9 a inelului carbazolic. Această metodă poate fi considerată ca o sinteză posibilă a derivaților ioduraţi ai 9—9'-dicarbazolului. O iodurare a 9-acetilcarbazolului nu se produce nici chiar în cazul utilizării acestei metode.

Analiza prin comparare a spectrelor în IR ale derivaților ioduraţi ai carbazolului permite atribuirea benzii situată în domeniul 1020—1030 cm^{-1} la vibrația de întindere a legăturii carbon—iod cuplată cu vibrațiile scheletului inelului carbazolic (tabelul 1). În spectrele în IR ale 3,6-diiod-9-benzilcarbazolului și 3,6-diiodfenilcarbazolului apar benzi puternice la 760—770 și 695—700 cm^{-1}, care nu corespund vibrațiilor de forfecare a atomilor de hidrogen din inelul benzenic. Aceasta constituie totodată și o dovadă a faptului că în cursul iodurării inelele rămîn neatinse.

Spectrele derivaților carbazolului prezintă o puternică analogie cu spectrele corespunzătoare ale bromderivaților. În tabelul 1 sînt redate benzile caracteristice ale spectrelor în IR ale derivaților ioduraţi obținuți de carbazol.

Tabelul 1

SPECTRELE ÎN IR ALE IODCARBAZOLILOR

3-Iodcarbazol	1010s, 1020s, 1050s
3,6-Diiodcarbazol	1020m, 1030p
1, 3, 6-Triiodcarbazol	1030p
1, 3, 6, 8-Tetraiodcarbazol	1040p
3, 3, 6, 6,-Tetraiod-9,9-diiodcarbazol	1020p, 1030p
3-Iod-9-etilcarbazol	1010s, 1030s, 1050m
3,6-Diiod-9-etilcarbazol	1020m, 1050s
3-Iod-9-*n*-hexadecilcarbazol	1010s, 1030s, 1050m
3, 6-Diiod-9-*n*-hexadecilcarbazol	1015s, 1050s
3, 6-Diiod-9-*n*-tetradecilcarbazol	1020s, 1050s
3-Clor-6-iodcarbazol	1020m, 1050m
3,6-Diiod-9-*n*-decilcarbazol	1020m, 1050s
3,6-Diiod-9-fenilcarbazol	700p, 760p, 1020m, 1050s
3,6-Diiod-9-benzilcarbazol	695p, 700p, 770m, 1020p
3,6-Diiod-9-acetilcarbazol	1015m, 1025m

Pentru spectrele în UV ale derivaților ioduraţi ai carbazolului sînt caracteristice o structură cu trei benzi și un coeficient de extincție foarte mare, de ordinul 10^3—10^4. Banda foarte puternică și structurată E prezintă un maxim în domeniul 230—240 nm. Banda E_2, lipsită de structură fină, care atinge un maxim în domeniul 250—270 nm, dispare și, în unele cazuri, se găsește sub banda vecină foarte largă. Maximul benzii B, cu o structură fină, caracteristică, este situat în domeniul 290—310 nm. Substituentul, care se găsește în poziția 9, nu are o influență marcantă asupra poziției benzilor de adsorbție, deși introducerea atomilor de iod în inelul carbazolic produce o deplasare fotocromă a benzii E_2. În ambele cazuri, poate fi observată, de regulă, o creștere puternică a extincției. Tabelul 2 prezintă valorile benzilor caracteristice și ale extincțiilor.

Tabelul 2

SPECTRELE ÎN UV ALE IODCARBAZOLILOR

Compusul	max	max	min	min
3-Iodcarbazol	242	19 200	274	2 100
	298	9 400		
3,6-Diiodcarbazol	232	6 300	261	2 100
	267	2 500	279	900
	306	2 200		
1,3,6-Triiodcarbazol	233	60 400	267	33 600
	272	37 000	301	10 400
	307	39 100		
1, 3, 6, 8-Tetraiodcarbazol	234	23 900	246	11 100
	262	21 400	301	1 600
	308	19 900		
3-Iod-9-etilcarbazol	234	33 400	258	11 500
	270	27 300	284	10 600
	300	14 700		
3,6-Diiod-9-etilcarbazol	237	1 112 000	263	443 000
	273	820 000	301	244 000
	308	642 000		
3,6-Diiod-9-*n*-decilcarbazol	237	42 500	264	17 600
	272	23 800	302	11 100
	308	19 900		
3,6-Diiod-9-*n*-hexadecilcarbazol	236	33 000	260	9 400
	272	21 000	302	1 800
	308	11 600		
9-Benzilcarbazol	237	48 000	256	16 000
	261	18 400	274	5 600
	294	24 000		
3,6-Diiod-9-benzilcarbazol	237	36 100	263	20 600
	272	26 800	302	10 300
	308	23 200		
3,6-Diiod-9-fenilcarbazol	248	53 500	264	22 000
	271	27 900	302	10 800
	307	18 600		
3,6-Diiod-9-acetilcarbazol	240	19 000	284	2 300
	302	4 000	328	300
	332	1 500		

Tabelul 3

SPECTRELE RMN ALE IODCARBAZOLILOR (ÎN VALORI τ)

Compusul	H_1	H_2	H_4	H_5	H_6	H_7	H_9
3-Iodcarbazol	$H_{1,2,5,8}$		1,86 J = 2	2,32 J = 8	2,66 J = 8		—0,10
3,6-Diiodcarbazol	$H_{1,8}$ 2,90 J = 9	$H_{2,7}$ 2,58 J = 9	$H_{4,5}$ 1,79 J = 2				—0,35
1,3,6-Triiodcarbazol		1,73 1,73	$H_{4,5}$ 1,20		2,03 J = 9	2,35 J = 9	—1,65
3,3,6,6-Tetraiodcarbazol	$H_{1,1,8,8}$ 2,37 J = 9	$H_{2,2,7,7}$ 2,07 J = 10	$H_{4,4,5,5}$ 1,23 J = 2				
3-Iod-9-etilcarbazol	$H_{1,6,7,8}$ 2,15—2,55	1,98 J = 9	1,26 J = 2	1,63 J = 8			
3,6-Diiod-6-etilcarbazol	$H_{1,8}$ 2,53 J = 9	$H_{2,7}$ 1,93 J = 9	$H_{4,5}$ 1,35 J = 2				
3,6-Diiod-9-benzilcarbazol	$H_{1,8}$ 2,66 J = 9	$H_{2,7}$ 2,25 J = 8	$H_{4,5}$ 1,45 J = 2				
3,6-Diiod-9-fenilcarbazol	$H_{1,8}$ 2,78 J = 9	$H_{2,7}$ 2,27 J = 8	$H_{4,5}$ 1,39 J = 2				
3-Cloro-6-iodcarbazol	$H_{1,2,6,8}$ 2,42—2,66		1,83 J = 2	1,49 J = 2		2,31 J = 8	

Protoni din gruparea alchil: —C< 5,35/J = 7/, Metil 8,28/J = 7/
Protoni din gruparea alchil: —C< 5,37/J = 7/, Metil 8,26/J = 7/
Protoni din inelul benzenic 2,76, Metil 4,39
Protoni din inelul benzenic 2,35

Analiza spectrelor RMN ale derivaților iodurați ai carbazolului este dificilă, datorită diferențelor mici între deplasările chimice ale protonilor aromatici, ceea ce duce, ca efect, la formarea benzilor combinate, care pot fi interpretate numai cu mare greutate. Numai în puține cazuri se obțin spectre simple, ca, de exemplu, în cazul 3,6-diiod-9-etilcarbazolului, cînd se obține un spectru de tip ABX, care poate fi interpretat aproximativ ca un spectru de ordinul 1. Absorbția protonilor aromatici se găsește în domeniul p.p.m. = 1,3—2,0 pentru protonii 4,5 și pînă la p.p.m. = 2,8, pentru protoni 3,6. Semnalul protonului care se găsește la atomul de azot apare în domeniul negativ la aproximativ 0 pînă la 2 p.p.m.; în orice caz, nu există întotdeauna posibilitatea de a prinde aceste semnale. Analiza spectrelor RMN ale derivaților obținuți ai carbazolului este redată în tabelul 3.

Partea experimentală

Punctele de topire corecte au fost determinate cu un micro-aparat pentru punct de topire după Boetius (R.D.G.). Spectrele RMN au fost obținute cu un aparat Tesla 80, utilizînd TMS, ca standard intern. Spectrele în IR au fost realizate cu un UR-20 (R.D.G.), folosind tablete din KBr, iar spectrele UV, cu un Specord UV-vis (R.D.G.).

1. *Reactanți*

Carbazol, Flukapur; recristalizat din acetonă, p.t. = 245°C. Clorura de iod, acidul acetic, etanolul, benzenul, acetona, toluenul, cloroformul și *n*-heptanul au fost de puritate p.a. — POCh Gliwice-Polonia.

3-Clorcarbazolul a fost sintetizat după [1].

9-*n*-Hexadecilcarbazolul, 9-benzilcarbazolul și 9-fenilcarbazolul au fost sintetizați după [13, 14].

2. *Iodurarea*

Iodurarea s-a făcut în felul următor: în amestecul de 16,3 g carbazol și 200 ml acid acetic, s-a introdus, la temperatura camerei, cantitatea dozată corespunzător de monoclorură de iod în acid acetic glacial, cu concentrația de 1,1 mol/l. Amestecul a fost lăsat mai multe ore la o temperatură mai ridicată. După aceea, produsul de reacție a fost precipitat cu apă. Precipitatul filtrat a fost spălat cu apă alcalină, pînă la dispariția ionilor de clor. Precipitatul a fost uscat în vid, pe pentoxid de fosfor, la o temperatură de 80°C și, în fine, separat prin cristalizare.

3-*Iodcarbazol:*

Amestecul de 16,3 g carbazol și 16 g monoclorură de iod a fost încălzit 3 ore, la o temperatură de 50—56°C. S-au obținut 26,4 g produs brut. Pe baza analizei cromatografice în strat subțire, s-au pus în evidență cantități apreciabile de 3,6-diiodcarbazol.

După cristalizare din 500 ml cloroform, s-au obținut 11,5 g 3-iodcarbazol (randament 39%) p.t. = 190—194°C.

După recristalizare din etanol, p.t. = 193—194°C.

$C_{12}H_8IN$ calculat: N — 4,90; I — 43,52
găsit: N — 4,78; I — 43,30

1,3,6-*Triiodcarbazol* și 1,3,6,8-*tetraiodcarbazol:*

8,33 g carbazol și 9 g monoclorură de iod, cu 13% exces, au fost încălzite timp de 8 ore, pe o baie de apă fierbinte. S-au obținut 22,6 g produs brut sub forma unei pulberi verzi-închis. Din amestec, s-au obținut 2,2 g precipitat insolubil, care a fost recristalizat de două ori din toluen. S-au obținut 0,83 g (randament 6%) 1,3,6,8-tetraiodcarbazol, cu p.t. = = 314—316°C.

Filtratul din acetonă a fost purificat cu cărbune de lemn la fierbere, și după o nouă filtrare a fost adus la jumătate prin evaporare și răcit la —10°C. S-au filtrat 15,8 g 1,3,6-triiodcarbazol (randament 58%), care, după recristalizare din toluen, a avut un p.t. de 225°C.

$C_{12}H_6I_3N$ — calculat: N — 2.62; I — 69,90
— găsit: N — 2,57; I — 69,86

$C_{12}H_5I_4N$ calculat: N — 2,11; I — 75,50
găsit: N — 2,09; I — 75,67

3,3,6,6-*Tetraiod*-9,9-*dicarbazol:*

16,7 g carbazol, în 250 ml acid acetic glacial, au fost încălzite, la 60—65°C, și s-au adăugat 35 g monoclorură de iod în acid acetic (10% în exces, în raport cu sinteza diiodcarbazolului). Amestecul rezultat a fost încălzit la această temperatură 3 ore. Apoi s-au adăugat 500 ml apă și s-a filtrat un precipitat albastru-închis. Precipitatul obținut a fost încălzit în suspensie cu 200 ml soluție alcoolică 5% KOH. După răcire, s-a filtrat precipitatul și s-a uscat la vid. S-au obținut 39,7 g pulbere brun-gălbuie. După extracție cu benzen, s-au îndepărtat 3-iodcarbazolul și 3,6-diiodcarbazolul. Apoi, precipitatul a fost cristalizat din toluen și s-au obținut 8,1 g (randament 19%) 3,3,6,6-tetraiod-9,9'-dicarbazol, care a avut p.t. de 230—231°C.

$C_{24}H_{12}I_4N$ calculat: N — 3,31; I 60,79
găsit: N — 3,35; I 60,69

3-*Iod-9-etilcarbazol:*

Un amestec de 16,7 g etilcarbazol și 16 g monoclorură de iod a fost încălzit 2 ore la 50—55°C. Produsul brut a fost precipitat și recristalizat de două ori din etanol. S-au obținut 9 g 3-iod-9-etilcarbazol (42% randament), cu p.t. = 82—84 °C.

$C_{14}H_{12}IN$ calculat: C — 54,31; H — 3,92
găsit: C — 54,24; H — 3,90

3,6-*Diiod-8-etilcarbazol:*

8,35 g etilcarbazol și 16 g monoclorură de iod (10% în exces) au fost încălzite 4 ore, la 50—55°C. După precipitare, se obține un produs brut. După cristalizare din *n*-heptan și fierbere cu cărbune de lemn, s-au obținut 15,2 g 2,6-diiod-9-etilcarbazol (randament 68%), cu p.t. = 154—155°C.

$C_{14}H_{11}I_2N$ calculat: C — 37,51; H — 2,70
găsit: C — 37,61; H — 2,48

3,6-*Diiod-9n-hexadecilcarbazol:*

7,82 g 9-*n*-hexadecilcarbazol s-au dizolvat în 100 ml acid acetic la fierbere, și amestecul s-a răcit apoi la temperatura camerei; în suspensia obținută se introduc, picătură cu picătură, 3,25 g monoclorură de iod în 70 ml acid acetic. Amestecul de reacție a fost încălzit o oră la 50—55°C și, după răcire la temperatura camerei, se filtrează produsul brut. După cristalizare din 100 ml acetonă, care conținea 0,5 g KOH, s-au obținut 9,75 g 3,6-diiod-9-*n*-hexadecilcarbazol sub forma unor cristale incolore, cu p.t = = 83—84°C.

$C_{28}H_{39}I_2N$ calculat: C — 65,10; H — 7,86
găsit: C — 64,99; H — 7,79

3,6-*Diiod-9-benzilcarbazol:*

Un amestec de 9-benzilcarbazol și 6,5 g monoclorură de iod a fost încălzit o oră la 50—55°C. Produsul brut a fost recristalizat de două ori din acetonă. Se obțin 14,9 g 3,6-diiod-9-benzilcarbazol cu p.t. = = 175—176°C.

$C_{19}H_{13}I_2N$ calculat: C — 45,00; H — 2,60
găsit: C — 44,82; H — 2,57

3,6-*Diiod-9-fenilcarbazol:*

Un amestec de 9,7 g 9-fenilcarbazol și 6,5 g monoclorură de iod se încălzește o oră la 30—35°C. Produsul de reacție a fost precipitat cu apă și, după uscare, recristalizat de două ori din cloroform. S-au obținut 8,2 g 2,6-diiod-9-fenilcarbazol, cu p.t = = 180—182°C.

$C_{18}H_{11}I_2N$ calculat: C — 43,77; H — 2,31
găsit: C — 43,67; H — 2,29

3-*Clor-6-iodcarbazol:*

Amestecului de 10,1 g 3-clorcarbazol în 200 ml acid acetic i s-au adăugat 8,2 g monoclorură de iod, fiind apoi încălzit 2 ore la 50—55°C. Amestecul de reacție a fost agitat cu apă și precipitatul rezultat a fost filtrat, spălat și uscat în vid pe pentoxid de fosfor. Produsul brut a fost recristalizat de două ori din tetraclorură de carbon, obținîndu-se 12,0 g 3-clor-6-iodcarbazol (randament 75%) cu p.t. = 182—183°C

$C_{12}H_7I$ CIN calculat: C — 43,80; H — 2,27
găsit: C — 43,80; H — 2,15

Bibliografie

1. KYZIOL, J, și PIELICHOWSKI, J., Rocz. Chem./Ann. Soc. Chim. Polonorum, 51, 1977, p. 815 .
2. PIELICHOWSKI, J. și KYZIOL, J., Mh. Chem., 105,, 1974 p. 1306.
3. KUROWSKI, M., Kogyo Kagaku Zashi 70, 1967, p. 63; C. A., 68, 1968, 12802e.
4. OGATA, Y. ȘI NAKAJIMA, K., Tetrahedron. 20 1964, p. 43
5. DATTA, R. L. și CHATTERJEE, N. R., J. Am. Chem. Soc., 39, 1917, p. 4374.
6. SUZUKI, H. și TAMURA, Y., Nippon Kagaku Zasshi, 92, 1971, p. 1021; C.A., 76, 1972, 126650z.
7. * * * Patent Jap. 681 930C/1968; C.A., 70, 1969, 57644 n.
8. TUCKER, S.H., J. Chem. Soc., 1926, p. 546.
9. GILMAN, H. și SPATZ, S.M., J. Am. Chem. Soc., 63, 1941, p. 1553.
10. PIELICHOWSKI, J. și KYZIOL, J., J. Polym. Sci. Polym, Letters, 12, 1974, p. 257C.
11. PIELICHOWSKI, J. și KYZIOL, J., J. Polym. Sci. Polim. Letters, 14, 1976, p. 153.
12. STEVENS, T. S. și TUCKER, S. H., J. Chem. Soc., 1923, p. 2140.
13. PIELICHOWSKI, J. și DOMANSKI, A., Chem. Stos., 20, nr. 2, 1976, p. 251.

Intrat în redacție: 2.VI.1983

ROBERT SCHWARTZ
ANIKÓ JUHÁSZ

Sinteza B-nor-progesteronei

C.Z.: 615.361.34:577.17

Se prezintă sinteza B-nor-progesteronei din 3β-hidroxi-pregn-5-en-20-onă cu izolarea acidului 3β-acetoxi-5,20-diceto-5,6-seco-pregnan-6-oic sub formă cristalină și oxidarea grupării 3β-hidroxi-5-en din 3β-hidroxi-B-nor-pregn-5-en-20-onă la gruparea 3-ceto-4-en cu oxid de aluminiu în prezența acetonei.

The paper presents the synthesis of B-nor-progesterone from 3β-hidroxi-pregn-5-en-20-one with the isolation of the 3β-acetoxi-5,20-diceto-5,6-seco-pregnan-6-oic acid under crystalline form and the oxidation of the 3β-hidroxi-5-en-group from 3β-hidroxi-B-nor-pregn-5-e-n 20-one at the 3-ceto-4-en group with aluminium oxide in the presence of acetone.

В статье представлен синтез B-нор-прогестерона из 3β-гидрокси-преген-5-ен-20-она с выделением 3β-ацетокси-5,20-дикето-5,6-секо-прегнан-6-карбоновой кислоты в кристаллическом виде и окислением группировки 3β-гидрокси-5-ен из 3β-гидрокси-B-нор-преген-5-ен-20-она до 3-кето-4-ена с помощью окис алюминия в присутствии ацетона.

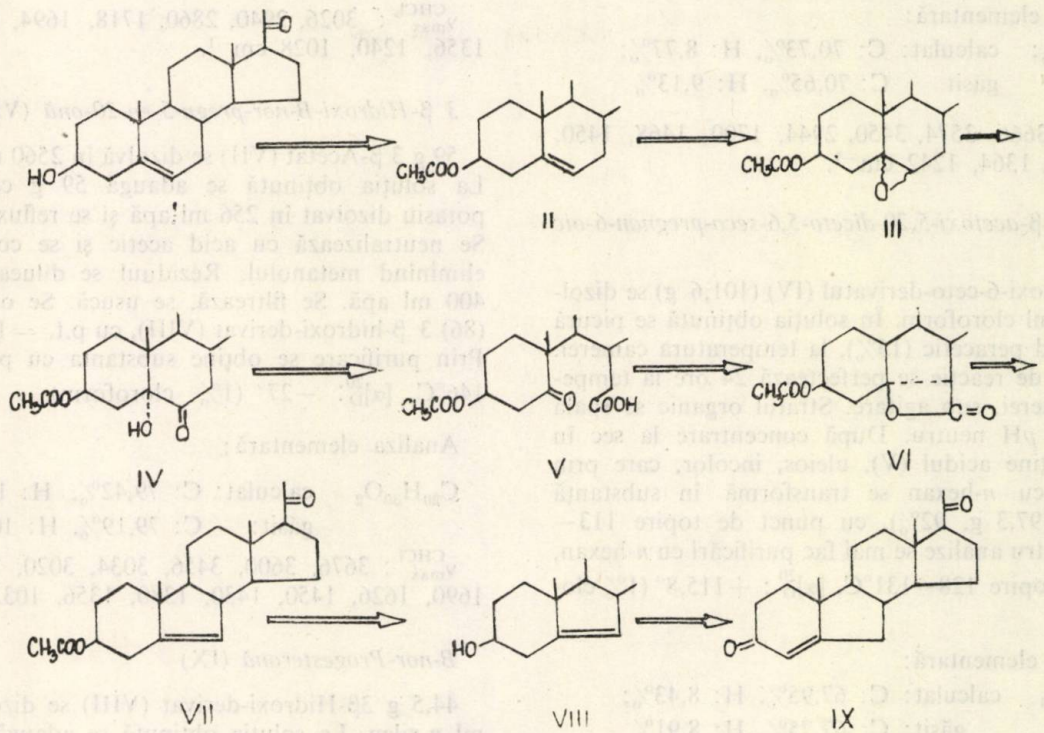
Într-o lucrare anterioară [1] au fost descrise posibilitățile de sinteză a B-nor-steroizilor, și au fost expuse mai pe larg metoda Knof și aplicarea ei, cu modificările aduse, la obținerea B-nor-colesterolului. În această lucrare se prezintă obținerea 3 β-hidroxi-B-nor-pregn-5-en-20-onei (VIII) după metoda Knof și, din aceasta, a B-nor-progesteronei (IX).

Randamentele obținerii 3β-hidroxi-B-nor-pregn-5-en-20-onei și B-nor-progesteronei date în literatură variază mult, după metoda de degradare folosită și după substanța de pornire. J o s k a și colab. [2], pornind de la 3β-acetoxi-pregn-5-en-20-onă, obțin B-nor-progesterona, cu un randament total de 9,2%, degradarea efectuîndu-se după metoda elaborată de S o r m și colab. [3, 4]. Aceiași autorii au preparat B-nor-progesterona și din 3β-acetoxi-B-nor-dehidroepiandrosteronă, prin construirea catenei laterale C_{17} cu un randament total de 3,6%. K e r w i n și colab. [5] obțin 3β-hidroxi-B-nor-pregn-5-en-20-ona cu un randament total de 9%, substanța de pornire fiind, și, în acest caz, 3β-acetoxi-pregn-5-en-20-ona, iar metoda, cea elaborată de Sorm. Randamente cele mai bune sînt prezentate de K n o f [6], obținînd B-nor-progesterona din 3β-acetoxi-pregn-5-en-20-ona cu 35% după metoda proprie, fapt care i-a determinat pe autorii acestui studiu să aleagă această metodă.

Chim. ROBERT SCHWARTZ, chim. ANIKÓ JUHÁSZ, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice. Cluj-Napoca

3 β-Hidroxi-pregn-5-en-20-ona (I) tratată cu anhidridă acetică în piridină se transformă în 3 β-acetat (II), gruparea acetoxi avînd rolul grupării protectoare. 3 β-Acetoxi-derivatul (II) este oxidat la 5,6-epoxi-derivat (III) cu ajutorul uneia dintre metodele cunoscute. Epoxidările se fac, în general, cu un peracid (acid perbenzoic, *m*-clorperbenzoic, peracetic etc.), într-un interval de temperatură destul de larg (−10 — +20°C). În cazul de față s-au dovedit corespunzătoare folosirea acidului peracetic și realizarea epoxidării la temperatura camerei. Compoziția procentuală a amestecului de α- și β-epoxizi nu este importantă, întrucît, din ambii izomeri, se formează același derivat (IV). Amestecul de epoxizi (III), oxidat cu trioxid de crom, se transformă în 5 α-hidroxi-6-ceto-derivatul (IV). Oxidarea se poate efectua în acetonă, metiletilcetonă, butanonă etc. A fost preferată acetona, reacția decurgînd la temperatura de fierbere a acesteia. În etapa următoare, derivatul (IV), a fost supus unei oxidări Baeyer-Villiger într-un solvent inert, la temperatura camerei, folosind, și în acest caz, acidul peracetic, ca agent de oxidare, și obținînd acidul (V). Acesta este transformat în lactona (VI), în prezența unei cloruri acide (clorură de acetil, de benzoil etc.) și a unui acceptor de proton (piridină, picolină, trialchilamină etc.), ca solvent. Reacția poate să fie efectuată într-un interval larg de temperatură, între −10 și +40°C, dar cea mai adecvată s-a dovedit temperatura ambiantă. Prin descompunerea termică a lactonei (VI), la 180°C,

se obține 3 β-acetoxi-B-nor-pregn-5-en-20-ona (VII). Decarboxilarea se produce și prin refluxarea soluției de lactonă, într-un solvent cu punct de fierbere mai ridicat (toluen, xilen etc.). 3β-Hidroxi-B-nor-pregn-5-en-20-ona (VIII) se obține prin hidroliza alcalină a 3 β-acetoxiderivatului (VII), în soluție metanolică de hidroxid de potasiu, la −5 — +5°C, sau în amestecul metanol-apă-carbonat de potasiu, la reflux.



3 β-Hidroxi-B-nor-pregn-5-en-20-ona (VIII) se poate oxida la B-nor-progesteronă (IX), sau, după metoda clasică Oppenauer [7], folosind un alcoxid de aluminiu solubil în mediul de reacție, iar ciclohexanona, ca acceptor de hidrogen sau, după o variantă a metodei clasice [8], folosind oxid de aluminiu activat. În acest ultim caz, oxidarea decurge în fază eterogenă. După încercările făcute, cel mai corespunzător s-a dovedit raportul oxid de aluminiu / steroid de 2:1. Ca acceptor de hidrogen s-a putut folosi acetona, potențialul redox al acesteia fiind suficient pentru a asigura decurgerea oxidării. Controlul cromatografic în strat subțire arată dispariția totală a B-nor-pregnenolonei și apariția, pe lîngă produsul principal (B-nor-progesterona), a unor produși secundari, dar într-o proporție foarte mică.

Randamentul total realizat este 38%.

Partea experimentală

Terminarea reacțiilor se controlează prin cromatografie în strat subțire, folosind un developant de ciclohexan—acetonă 4,5: 0,5 sau 4:1, iar detectarea, se face cu acid sulfuric 40% și încălzire sub lampă. Spectrele în IR (în cloroform) au fost făcute cu un spectrofotometru tip SPECORD 75 IR, Karl Zeiss Amestecul de reacție se ține 48 ore la temperatura camerei. După terminarea reacției, controlată cromatografic, suspensia se toarnă peste 2 l apă și gheață. Substanța precipitată se filtrează, se spală cu apă, se usucă. Se obțin 113 g (II) (100%), cu punct de topire 142—144°C, $[\alpha]_D^{20}$:+15,3° (2% etanol). Prin purificare din metanol se obține un punct de topire de 148—151°C, $[\alpha]_D^{20}$: +20±2° (2% etanol).

Jena, iar spectrul UV s-a realizat cu ajutorul spectrofotometrului SPECORD UV—VIS Karl Zeiss Jena.

3 β-Acetoxi-pregn-5-en-20-ona (II)

100 g 3 β-Hidroxi-pregn-5-en-20-onă (I) se suspendă în 200 ml piridină și 59,6 ml anhidridă acetică.

3 β-Acetoxi-5,6-oxido-pregnan-20-onă (III)

În soluția obținută din 113 g (II) și 1 000 ml cloroform se suspendă 32 g acetat de sodiu. La acest amestec se picură, sub agitare, la 10°C și în decurs de 30 min, 340 ml acid peracetic 15%. După o perioadă de 3 ore, la 10—15 °C, reacția se termină. Se separă straturile, stratul cloroformic se spală cu soluție saturată de bicarbonat de sodiu și apă, la *p*H neutru. După concentrare în vid, se obțin 128 g epoxi-derivat (III) brut. Epoxidul se purifică prin macerare la cald cu metanol. După răcire și filtrare, se obține 113,3 g amestec de α- și β-epoxid, cu punct de topire 164—166°C și randament 96%.

3β-Acetoxi-3β, 5β-dihidroxi-6,20-diceto-pregnan (IV)

Amestecul de epoxizi (III) (113,3 g) se dizolvă în 1 060 ml acetonă. În această soluție se picură, în decurs de 10 min, 100 ml din soluția obținută din 79,5 g trioxid de crom și 100 ml apă. În timpul picurării, temperatura interioară crește pînă

la reflux. Amestecul se mai refluxează 20 min, apoi se precipită cu 5 l apă. Sărurile de crom se elimină prin filtrarea soluției cloroformice prin silicagel. Se obține 101,6 g (86%) 5α-hidroxi-6-ceto-derivat (IV) brut, cu punct de topire 217—218°C. Pentru analize, substanța se purifică din metanol, punct de topire 225—227°C, $[\alpha]_D^{20}$: —12,9° (1% cloroform).

Analiza elementară:

$C_{23}H_{34}O_5$; calculat: C: 70,73%, H: 8,77%;
găsit C: 70,65%, H: 9,13%

$\nu_{max}^{CHCl_3}$: 3666, 3574, 3450, 2944, 1700, 1468, 1450, 1418, 1380, 1364, 1242 cm^{-1}.

Acidul 3 β-acetoxi-5,20-diceto-5,6-seco-pregnan-6-oic (V)

5 α-Hidroxi-6-ceto-derivatul (IV) (101,6 g) se dizolvă în 238 ml cloroform. În soluția obținută se picură 143 ml acid peracetic (15%), la temperatura camerei. Amestecul de reacție se perfectează 24 ore la temperatura camerei, sub agitare. Stratul organic se spală cu apă la *p*H neutru. După concentrare la sec în vid, se obține acidul (V), uleios, incolor, care prin macerare cu *n*-hexan se transformă în substanță cristalină (97,3 g, 92%), cu punct de topire 113—118°C. Pentru analize se mai fac purificări cu *n*-hexan, punct de topire 128—131°C, $[\alpha]_D^{20}$: +115,8° (1% cloroform).

Analiza elementară:

$C_{23}H_{34}O_3$ calculat: C: 67,95%, H: 8,43%;
găsit: C: 67,75%, H: 8,91%,

$\nu_{max}^{CHCl_3}$: 3652, 3500, 2956, 2872, 1700, 1420, 1374, 1356, 1240 cm^{-1}.

Lactona acidului 3 β-acetoxi-5,20-diceto-5,6-seco-pregnan-6-oic (VI)

În soluția obținută din 97,3 g acid (V) și 300 ml piridină, se picură, sub agitare și răcire cu baie de apă, 97 ml clorură de benzoil. Amestecul se perfectează 35—40 ore la temperatura camerei, după care se precipită peste 3 l apă și gheață. Se agită 5—6 ore, apoi se lasă în repaos pînă a doua zi. Substanța semicristalină se macerează cu eter etilic. După filtrare, și uscare, se obțin 71,6 g (77%) lactonă (VI) cu punct de topire 152—155°C. Pentru analize, lactona se mai purifică din cloroform-metanol, obținînd p.t. = 168—171°C, $[\alpha]_D^{20}$: +102,3 (1% cloroform).

Analiza elementară:

$C_{23}H_{32}O_5$ calculat: C: 71,10%, H: 8,30%;
găsit C: 71,27%, H: 8,84%,

ν_{max}^{CHCl} : 3000, 2940, 2864, 1814, 1726, 1700, 1468, 1448, 1360, 1248 cm^{-1}.

3 β-Acetoxi-B-nor-pregn-5-en-20-onă (VII)

71,6 g Lactonă (VI) se pirolizează la 180°C. În circa 30 min are loc eliminarea totală a bioxidului de carbon. După macerare cu metanol, se obțin 59 g (93%) 3 β-acetoxi-B-nor-pregn-5-en-20-onă (VII), cu punct de topire 115—117°C. Pentru analize, substanța se mai purifică din metanol obținînd p.t.: 120—121°C, $[\alpha]_D^{20}$: —22,2° (1% cloroform).

Analiza elementară:

$C_{22}H_{32}O_3$ calculat: C: 76,70%, H: 9,30%;
găsit: C: 76,98%, H: 9,54%,

$\nu_{max}^{CHCl_3}$: 3026, 2940, 2860, 1718, 1694, 1450, 1376, 1356, 1240, 1028 cm^{-1}.

3 β-Hidroxi-B-nor-pregn-5-en-20-onă (VIII)

59 g 3 β-Acetat (VII) se dizolvă în 2560 ml metanol. La soluția obținută se adaugă 59 g carbonat de potasiu dizolvat în 256 ml apă și se refluxează 2 ore. Se neutralizează cu acid acetic și se concentrează, eliminînd metanolul. Reziduul se diluează cu circa 400 ml apă. Se filtrează, se usucă. Se obțin 44,5 g (86) 3 β-hidroxi-derivat (VIII), cu p.t. = 140—143°C. Prin purificare se obține substanța cu p.t. = 145—146°C, $[\alpha]_D^{20}$: —27° (1% cloroform).

Analiza elementară:

$C_{20}H_{30}O_2$ calculat: C: 79,42%, H: 10,00%
găsit: C: 79,19%, H: 10,23%;

ν_{max}^{CHCl} : 3676, 3600, 3456, 3034, 3020, 2928, 2864, 1690, 1626, 1450, 1430, 1380, 1356, 1032 cm^{-1}.

B-nor-Progesteronă (IX)

44,5 g 3β-Hidroxi-derivat (VIII) se dizolvă în 890 ml *p*-xilen. La soluția obținută se adaugă 89 g oxid de aluminiu standardizat, de activitate II—III după Brockmann, și 89 ml acetonă. Amestecul se refluxează sub agitare puternică 18 ore. După răcire, se filtrează oxidul de aluminiu, filtratul se concentrează la sec, obținîndu-se 41 g (92%) produs brut. Acesta se purifică din metanol, apoi din ligroină (d: 0,74), și se obțin 36,2 g (82%) B-nor-progesteronă pură, cu p.t. = 145—147°C, $[\alpha]_D^{20}$: + 68.6° (1% cloroform), λ_{max}^{EtOH} : 242 nm (ε 1,42×10⁴); $\nu_{max}^{CHCl_3}$: 3030, 3000, 2964, 2930, 2874, 2850, 1692, 1648, 1446, 1414, 1352, 1312 cm^{-1}.

Analiza elementară:

$C_{20}H_{28}O_2$ calculat C: 79,95%, H: 9,39%;
găsit: C: 79,58% H: 9,61%

Bibliografie

1. SCHWARTZ, R. și JUHÁSZ, A., Rev. Chim., (București) **32**, nr. 7, 1981, p. 685.
2. JOSKA, J., AHREM, A. A., FAJKOS, J., și SORM, F., Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 1961, p. 2 050.
3. SORM, F., Coll Czech, Chem. Comm., **12**, 1947, p. 437.
4. SORM, F. și DYKOVA, H., Coll. Czech. Chem. Comm., **13**, 1948, p. 407.
5. KERWIN, G., Brevet S.U.A. nr. 3334140, 1967.
6. KNOF, L., JUSTUS LIEBIGS Ann. Chem. **657**, 1962, p. 171.
7. POP, E., DOMNARIU, F. și SCHWARTZ, R., Brevet R.S.R., nr. 62564, 1974.
8. BODOR, A., SCHWARTZ, R. și BREAZU, D., Rev. Chim. (București) 27, nr. 11, 1976, p. 929.

Intrat în redacție: 5.IX.1983

VIORICA PÂRVULESCU
ALFRED SZABO

Utilizarea datelor de difuziune în studiul structurii catalizatorului de conversie a oxidului de carbon

C.Z.: 541.6:66.097.3:661.993

Datele de difuzie obținute prin metoda staționară permit studiul structurii catalizatorului de conversie prin corelare cu factorii care determină structura poroasă. Valorile experimentale indică posibilitatea utilizării unei valori medii a coeficientului de difuzie pentru presiunile de tabletare studiate.

The diffusion data obtained with steady method allow the structure investigation of conversion carbon monoxide catalyst in correlation with the factors that determine the porous structure. The experimental data show the possibility to utilize the average value of the diffusion coefficient for the investigated tableting pressure.

Данные по диффузии, полученные стационарным методом позволяют изучить структуру катализатора конверсии коррелированием с факторами, определяющими пористую структуру. Экспериментальные величины указывают на возможность использования некоторой средней величины коэффициента диффузии для изученных условий таблетирования.

Procesele catalitice eterogene sînt influențate de transportul reactanților, al produșilor și al căldurii între fluxul amestecului de reacție și suprafața externă sau în interiorul granulelor catalizatorului poros. În timp ce transportul extern poate să nu se ia în considerație pentru un număr limitat de reacții, transportul intern exercită o influență considerabilă asupra celor mai multe reacții catalitice industriale. Totodată, în anumite condiții cinetice, transportul intern poate determina optimul structurii poroase.

Structura poroasă este un concept unitar, ce include strict caracteristicile de rază, volum și suprafață a porilor. Ea permite accesul, prin difuziune, al reactanților spre suprafața internă, majoritară, a solidului. Rezultatele investigării structurii poroase a catalizatorilor arată că, pe lîngă regiuni de îngrămădiri compacte, există fisuri și goluri, care limitează disponibilitatea pentru accesul gazelor.

Valoarea difuziunii este dată de coeficientul efectiv de difuziune, care este o expresie cantitativă a mobilității gazului și posibilităților de acces oferite de structura solidului. Corelînd această valoare teoretică și experimentală cu datele de porozitate, se poate caracteriza structura poroasă a catalizatorilor.

Datorită importanței pe care o au limitările difuzionale asupra activității, selectivității, randamentului catalizatorilor poroși, s-au încercat metode experimentale și teoretice variate [1] de determinare a coeficientului efectiv de difuziune. Multitudinea factorilor ce determină această mărime fac ca valorile teoretice obținute să fie aproximative, preferîndu-se valorile experimentale, mult mai exacte. Este, deci, nevoie de metode experimentale rapide, simple, exacte de măsurare a caracteristicilor difuzionale pentru a fi folosite ca procedee-standard în laboratoarele de cataliză. Acestea se pot clasifica în metode dinamice și în regim staționar. Ele se bazează pe proprietățile geometrice ale granulelor catalitice și sînt de exactitate cuprinsă între 50 și 100% [2]. Deoarece catalizatorul luat în studiu este tabletat, s-a ales pentru studiul acestuia metoda celulei Wicke-Kallenbach și un regim staționar.

Pentru studiul experimental al structurii poroase se folosește un mare număr de metode, dar dintre ele două se dovedesc a fi mai importante: datele obținute din izoterma de adsorbție a azotului la temperatura azotului lichid și porozimetria cu mercur. În ultimul timp, rezultate remarcabile s-au obținut, folosind microscopia electronică. În mod indirect se pot obține informații asupra structurii poroase din valorile experimentale ale unor parametri determinați de structura poroasă, cum sînt: coeficientul efectiv de difuziune, densitatea reală și aparentă, rezistența mecanică.

Accesibilitatea reactanților la suprafața catalitică are o mare importanță în alegerea materialului cu activitate catalitică, a metodei și a condițiilor de preparare, a formei de prezentare, toate acestea fiind strîns legate de condițiile de lucru în reactor, de construcția acestuia.

În acest sens, s-a studiat structura de pori a catalizatorului de conversie a oxidului de carbon, prin corelarea datelor obținute în determinări privind coeficienții efectivi de difuziune, densitatea reală și aparentă, rezistența mecanică, porozitatea. Catalizatorul fiind tabletat la presiuni diferite, s-a obținut,

Chim. VIORICA PÂRVULESCU, ICECHIM – București. Centrul de Chimie Fizică.
Dr chim. ALFRED SZABO, Institutul Politehnic – București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

totodată, o dependenţă structură-presiune, deci şi mobilitate gaze — presiune.

Partea experimentală

Catalizatorul oxid mixt $ZnO-CuO-Al_2O_3$ a fost tabletat la trei presiuni, cuprinse între 1000 şi 4000 kgf/cm². Pentru fiecare presiune de tabletare, au fost obţinute mai multe tablete, pornind de la aproximativ 0,7 g pulbere.

Probele astfel pregătite au fost folosite la determinări de densitate reală şi aparentă, suprafaţă specifică, porozitate, rezistenţă mecanică radială şi coeficienţi efectivi de difuziune, prin metodele prezentate anterior [3].

Metoda celulei cu diafragmă Wieke-Kallenbach nu permite determinarea concentraţiei porilor transversali pe direcţia de curgere şi a porilor de capăt. De aceea, forma tabletei este astfel aleasă încît înălţimea ei să fie foarte mică în comparaţie cu diametrul feţelor. Se minimalizează astfel contribuţia porilor care comunică cu suprafaţa prin părţile laterale ale tabletei, părţi ce nu vin în contact cu gazul, a cărui mobilitate se măsoară.

Prin tabletare se obţine o structură bidispersă, caracterizată de o distribuţie neuniformă a solidului poros, datorită descompunerii forţei cu care se acţionează în componente cu valori diferite [4]. Reprezentînd neomogenitatea densităţii aparente pentru o tabletă de catalizator, se observă existenţa unei zone centrale de densitate mărită (fig. 1). Pentru catalizatorul studiat, au fost înlăturate zonele marginale aflate în exteriorul zonei punctate din figură şi a fost măsurată porozitatea porţiunii centrale rămase. Au fost comparate curbele de distribuţie a dimensiunilor porilor obţinute pentru probele modificate şi pentru cele iniţiale.

În determinările de porozitate a fost utilizată metoda penetrării mercurului, sub presiune în pori, care se bazează pe proprietatea mercurului de a nu uda suprafaţa catalizatorului avînd tensiunea superficială ridicată. Valoarea tensiunii superficiale necesare pentru a forţa mercurul să pătrundă în pori este invers proporţională cu raza acestora. Raza porilor se calculează cu relaţia:

$$r(\text{Å}) = \frac{75\,000}{p}$$

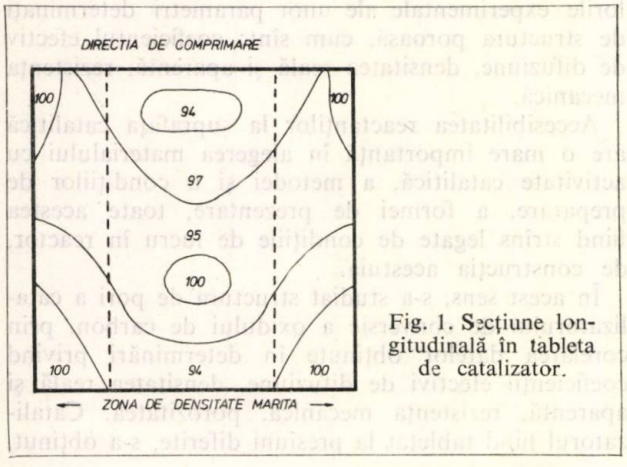


Fig. 1. Secţiune longitudinală în tableta de catalizator.

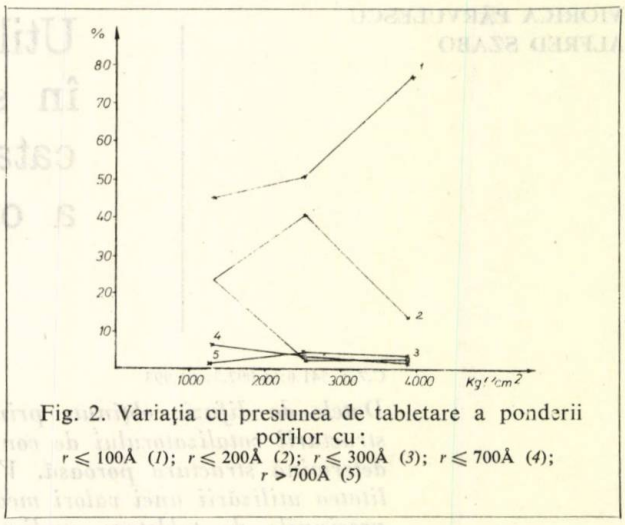


Fig. 2. Variaţia cu presiunea de tabletare a ponderii porilor cu:
$r \leqslant 100$ Å (*1*); $r \leqslant 200$ Å (*2*); $r \leqslant 300$ Å (*3*); $r \leqslant 700$ Å (*4*); $r > 700$ Å (*5*)

în care p este presiunea mercurului. Relaţia a fost dedusă din egalizarea forţelor datorate tensiunii superficiale (care tind să împiedice pătrunderea mercurului în pori) cu presiunea aplicată:

$$\pi r^2 p = -2\pi r \tau \cos\alpha$$

$$r = \frac{-2\tau\cos\alpha}{p}$$

în care α este unghiul făcut de tangenta la menisc (circa 140°), iar τ — tensiunea superficială [5].

Rezultate şi discuţii

Reprezentînd variaţia ponderii porilor cu presiunea de tabletare (fig. 2), se observă o variaţie puternică a ponderilor porilor cu raze sub 300 Å. Ponderea porilor cu raze pînă la 100 Å creşte iniţial mai lent şi apoi brusc, ponderea porilor cu 200 Å $< r \leqslant$ 300 Å scade brusc, rămînînd apoi aproape constantă, în timp ce ponderea porilor cu 100 Å $< r <$ 200 Å creşte şi apoi scade. Ponderea majoritară o au porii cu raze de peste 300 Å. Scăderea ponderii porilor cu 100 Å $< r \leqslant$ 300 Å la presiuni mai mari de 2500 kgf/cm² se explică prin opturarea porilor mici, care devin inaccesibili, neputînd fi puşi în evidenţă prin penetrarea mercurului.

Valorile obţinute pentru coeficientul efectiv de difuziune scad cu creşterea presiunii de tabletare (tabelul 1, fig. 3) la început brusc şi apoi lent, tinzînd, în final, spre o valoare constantă.

În acelaşi timp, datele de porozitate indică o distribuţie îngustă a dimensiunilor porilor (tabelul 2, fig. 2), raportul micropori + pori medii/macropori fiind la 1 300 kgf/cm² de 90/1. Curbele din figura 4 prezintă un maxim distinctiv, care se deplasează, cu creşterea presiunii de tabletare, spre valori mai mici ale razei. Pentru aceste valori, apare tendinţa unui alt maxim, care nu a putut fi obţinut, însă, distinctiv cu ajutorul porozimetriei cu mercur. Existenţa acestuia indică o structură bidispersă. Creşterea presiunii de tabletare determină apariţia unor fisuri, fapt care explică dublarea ponderii macroporilor.

În catalizatorul caracterizat de o astfel de distribuţie a dimensiunilor porilor predomină difuziunea Knudsen. Prin urmare, în catalizatorul luat în studiu,

Tabelul 1

Nr. probă	Presiunea de tabletare, kgf/cm²	Raza medie, Å	Coeficientul de difuziune Knudsen, cm²/s	Fracția de goluri, θ, cm³/cm³	Coeficientul efectiv de difuziune, cm²/s	Factorul de sinuozitate, τ
1	1 300	113	0,132760	0,5637	0,051060	1,47
2	2 550	63	0,074016	0,4761	0,013640	2,58
3	3 800	72	0,084590	0,4600	0,013950	2,79

fluxul este invers proporțional cu radicalul temperaturii absolute pentru presiuni scăzute [6].

În figura 5 se observă scăderea volumului specific de pori și creșterea densității aparente cu creșterea presiunii de tabletare. După cum s-a observat în cadrul coeficientului efectiv de difuziune, scăderea sau creșterea este inițial bruscă și apoi lentă, explicația fiind dată de tabelul 2, unde se observă mărirea ponderii porilor cu raze cuprinse între 37,5 și 700 Å, în defavoarea ponderii macroporilor.

Micșorarea coeficientului efectiv de difuziune nu este proporțională cu scăderea părții de volum liber în tabletă, ci cu mult mai rapidă, forma geometrică a porilor devenind mai puțin avantajoasă permeabilității, avînd loc redistribuirea volumelor între porii de transport și de capăt, în defavoarea porilor de transport [7]. Acest fapt este confirmat și de valorile factorilor de sinuozitate, care cresc cu creșterea presiunii de tabletare (tabelul 1).

Datele de porozitate oferă, alături de informații privind raza, volumul și suprafața porilor, o imagine a distribuției dimensiunilor porilor, ce reprezintă, de fapt, o imagine a mecanismului de difuziune predominant, a posibilităților de acces și de reacție.

Eficiența unui catalizator depinde de suprafața interioară a porilor, respectiv de volumul liber, dar depinde și de mărimea deschiderilor, respectiv de accesibilitatea gazelor în pori.

Determinarea mărimii deschiderilor porilor este o problemă grea, deoarece porii au diametre, forme și lungimi diferite și multe intersecții [8].

Din punct de vedere catalitic, volumul total de pori și distribuția sa după raze, forma porilor și, în final, distribuția în spațiu a porilor de mărime diferită sînt de mare importanță. La tabletare este necesar să se folosească acea valoare a presiunii care să confere o distribuție de pori caracterizată de valori maxime de utilizare a catalizatorului în condițiile de lucru. Este foarte important, pentru o

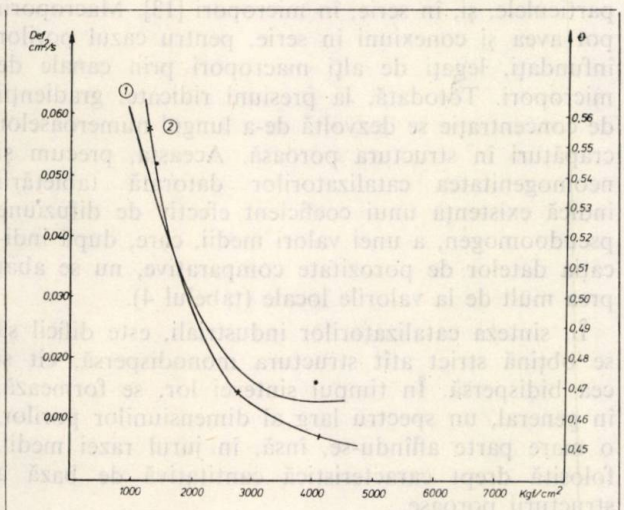


Fig. 3. Variația coeficientului efectiv de difuziune (1) și a fracției de goluri (2) în funcție de presiunea de tabletare.

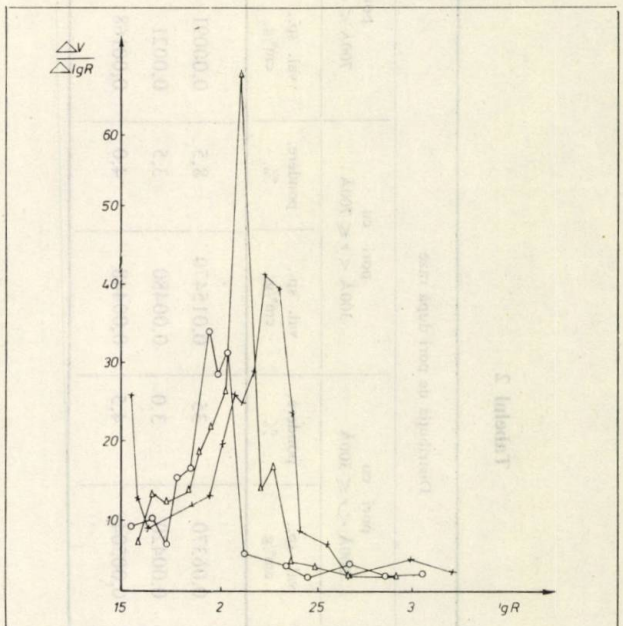


Fig. 4. Curbele de distribuție a dimensiunilor porilor în funcție de rază, pentru cele trei presiuni de tabletare: 1300 kg /cm² (□); 2550 kg /cm² (x); 3800 kg /cm² (○)]

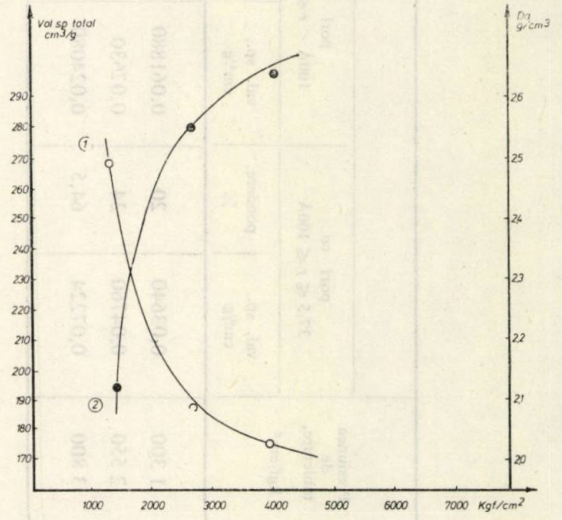


Fig. 5. Variația volumului specific de pori (1) și a densității aparente (2) cu presiunea de tabletare.

Tabelul 2

Nr. probă	Presiunea de tabletare, kgf/cm²	Distribuția de pori după raze												Volum specific total. cm³/g
		pori cu $37,5 \leq r \leqslant 100$Å		pori cu $100 < r \leqslant 200$Å		pori cu $200 < r \leqslant 300$Å		pori cu $300 < r \leqslant 700$Å		pori cu $700 < r \leqslant 1000$Å		pori cu $1000 < r \leqslant 75000$Å		
		val. sp., cm³/g	pondere, %	val. sp., cm³/g	pondere, %	val. sp., cm³/g	pondere, %	val. sp., cm³/g	pondere, %	val. sp., cm³/g	pondere, %	val. sp., cm³/g	pondere %	
1	1 300	0,03640	20	0,061880	34	0,06370	35	0,015470	8,5	0,00091	0,5	0,00364	2,0	0,182
2	2 550	0,04760	34	0,07630	54,5	0,00420	3,0	0,00480	3,5	0,0021	1,5	0,00490	3,5	0,140
3	3 800	0,07224	64,5	0,024080	21,5	0,00504	4,5	0,00448	4,0	0,00168	1,5	0,00448	4,0	0,112

reacție catalitică, dacă porii de o mărime dată comunică cu suprafața externă a granulei direct sau numai prin porii de alte diametre, dacă există o variație în secțiunea liberă transversală a porilor, cum se întîmplă în acest caz.

Între porii de dimensiuni diferite există conexiuni în serie și în paralel. În acest fel, difuziunea poate începe într-un macropor central și continuă în ramificații formate din micropori, sau difuziunea are loc simultan în micro- și macropori.

Pentru catalizatorul studiat, determinările de porozitate indică un mecanism de difuziune de tip Knudsen, precum și necesitatea de a nu depăși presiunea de tabletare de 2 500 kgf/cm², ceea ce concordă foarte bine cu valorile coeficienților efectivi de difuziune.

Un alt parametru al structurii poroase care determină direct activitatea catalizatorului este suprafața specifică. Din tabelul 3 se observă că presiunea de tabletare nu influențează asupra acesteia, domeniul de presiuni fiind relativ mic.

Efectul presiunii de tabletare asupra suprafeței specifice este explicat de ponderea diferitelor domenii de pori, precum și de posibilitatea opturării unui mic procent din porii mici, deoarece suprafața majoritară a solidului este datorată porilor mici [9, 10]; modificarea ponderii porilor mari practic nu influențează suprafața specifică. Faptul că o serie de pori sînt distruși ca urmare a creșterii presiunii de tabletare este susținut de datele legate de scăderea fracției de goluri (fig. 3) și, parțial, de creșterea densității aparente (fig. 5) a probelor. În acest caz, apare, probabil, o compensare internă în modificarea ponderii porilor mici și medii.

Datele de porozitate (tabelul 2) indică o structură bidispersă, care se accentuează la presiuni de tabletare mai ridicate.

Pentru catalizatorii cu activitate specifică ridicată, utilizați în condiții de presiune scăzută și medie, structura bidispersă permite creșterea productivității volumare de cîteva ori, față de structura monodispersă [11, 12]. Pentru o tabletă bidispersă se presupune că difuziunea are loc de la un capăt la altul al macroporilor uniți prin conexiuni în paralel, înconjurînd particulele, și, în serie, în micropori [13]. Macroporii pot avea și conexiuni în serie, pentru cazul porilor înfundați, legați de alți macropori prin canale de micropori. Totodată, la presiuni ridicate, gradienții de concentrație se dezvoltă de-a lungul numeroaselor crăpături în structura poroasă. Aceasta, precum și neomogenitatea catalizatorilor datorată tabletării indică existența unui coeficient efectiv de difuziune pseudoomogen, a unei valori medii, care, după indicația datelor de porozitate comparative, nu se abat prea mult de la valorile locale (tabelul 4).

În sinteza catalizatorilor industriali, este dificil să se obțină strict atît structura monodispersă, cît și cea bidispersă. În timpul sintezei lor, se formează, în general, un spectru larg al dimensiunilor porilor, o mare parte aflîndu-se, însă, în jurul razei medii, folosită drept caracteristică cantitativă de bază a structurii poroase.

În timpul măsurătorilor de difuziune, pentru a se asigura etanșeitatea celulei astfel încît gazul să treacă

Tabelul 3

Nr. probă	Presiunea de tabletare, kgf/cm²	Volum specific de pori, cm³/g		Densitate		Suprafață specifică totală, m²/g	Raza medie, Å			Rezistență mecanică	
		pori cu 37,5Å ⩽ ⩽ r ⩽ 75000Å	total	aparentă g/cm³	reală g/cm³		pentru micropori	pentru porii medii și micro	pentru volumul total de pori	radială, kgf/cm	axială, kgf/cm²
1	1 300	0,1820	0,2656	2,1226	4,8650	47	88	129	113	10	294
2	2 550	0,1400	0,1868	2,5489	4,8650	58,8	29	104	63	40	500
3	3 800	0,1120	0,1751	2,6270	4,8650	48,7	59	82	72	50	500

Tabelul 4

Nr. probă	Presiunea de tabletare, kgf/cm²	Distribuția de pori după raze								Volum specific total, cm³/g
		pori cu 37,5Å ⩽ r ⩽ 100Å		pori cu 100Å < r ⩽ 200Å		pori cu 200Å < r ⩽ 300Å		pori cu r > 300Å		
		vol. sp., cm³/g	pondere, %	vol. sp. cm³/g	pondere, %	vol· sp., cm³/g	pondere, %	Vol.s p. cm³/g	pondere, %	
1	1 300	0,0792	29,62	0,0892	33,36	0,0594	22,21	0,0396	14,81	0,2674
2	2 550	0,0657	33,33	0,0751	38,10	0,0094	4,77	0,0469	23,8	0,1971
3	3 800	0,0843	40,9	0,0750	36,39	0,0093	4,51	0,0375	18,20	0,2061

dintr-un compartiment în altul, numai prin difuziune în diafragmă, s-a folosit ogarnitură care reduce suprafața de contact cu gazul ce difuzează. Din figura 1 se observă că difuziunea nu are loc decît prin cilindrul interior, marcat prin linia punctată. Este necesară, deci, corelarea valorilor coeficienților efectivi de difuziune caracterizînd zona indicată cu parametrii structurii de pori ai acesteia.

Analizînd comparativ curbele de distribuție a dimensiunilor porilor pentru tableta inițială a catalizatorului (linie continuă, fig. 1) și pentru tableta modificată (linie punctată, fig. 1) din figura 6 se observă o distribuție mai îngustă pentru primul catalizator, cu un maxim distinctiv. Pentru prima presiune de tabletare apar mai multe picuri de maxim, cuprinse în picul larg al maximului catalizatorului nemodificat (fig. 6, *A*).

Creșterea presiunii de tabletare mărește omogenitatea, trecîndu-se de la două picuri de maxim (fig. 6 *B*) la un pic (fig. 6 *C*). Maximele sînt mai accentuate, dar, așa cum se vede în tabelul 4, diferențele dintre catalizatorul modificat și cel nemodificat nu sînt prea mari. Se observă numai o pondere mărită a porilor cu raze mai mari de 300 Å, în special pentru ultimele presiuni de tabletare, ceea ce denotă o structură mai optimă difuziunii, și, deci, valori mai ridicate pentru coeficienții efectivi de difuziune. Creșterea presiunii determină, și în acest caz, apariția unei structuri bidisperse cu un maxim accentuat.

În figura 7 se observă o scădere mult mai bruscă a ponderii porilor cu raze mai mici de 200 Å la creșterea coeficientului efectiv de difuziune, față de aceeași variație a densității aparente. Simetria diagramelor din figura 5 permite să se afirme că, deși are o contribuție importantă asupra valorilor D_{ef}, volumul total de pori nu le determină, adăugîndu-se o serie de alți factori. În același timp se observă creșterea corespunzătoare a fracției de goluri, cu creșterea coeficientului efectiv de difuziune.

Prin interpolare grafică (fig. 7, punctele *1*, *2* și *3*) au fost obținute și valorile D_{ef} pentru catalizatorul modificat (tabelul 5).

Se observă scăderea diferențelor dintre valorile obținute pentru catalizatorul modificat și cel nemodificat la creșterea presiunii de tabletare. La tabletare, forța *A* cu care se acționează (fig. 8) se descompune în componentele *B*, *C*, *D*, cu valori diferite în funcție de presiunea de tabletare. Componentele *B* și *C* sînt anulate de reacțiune și perete. La presiune mică, reacțiunea este redusă.

La aceste presiuni, tableta modificată este mai compactă, avînd D_{ef} mai mic decît proba nemodificată. Creșterea presiunii determină modificarea valorilor forțelor și o densitate mai mică a zonei tăiate (fig. 1). Din tabelul 5, se observă că, în acest caz,

Tabelul 5

Nr. probă	Presiunea de tabletare, kgf/cm²	Coeficientul efectiv de difuziune D_{ef}, cm²/s,		ΔD_{ef}
		proba nemodificată	proba modificată	
1	1300	0,0511	0,0310	—0,0201
2	2550	0,0136	0,0215	+0,0079
3	3800	0,0139	0,0180	—0,0059

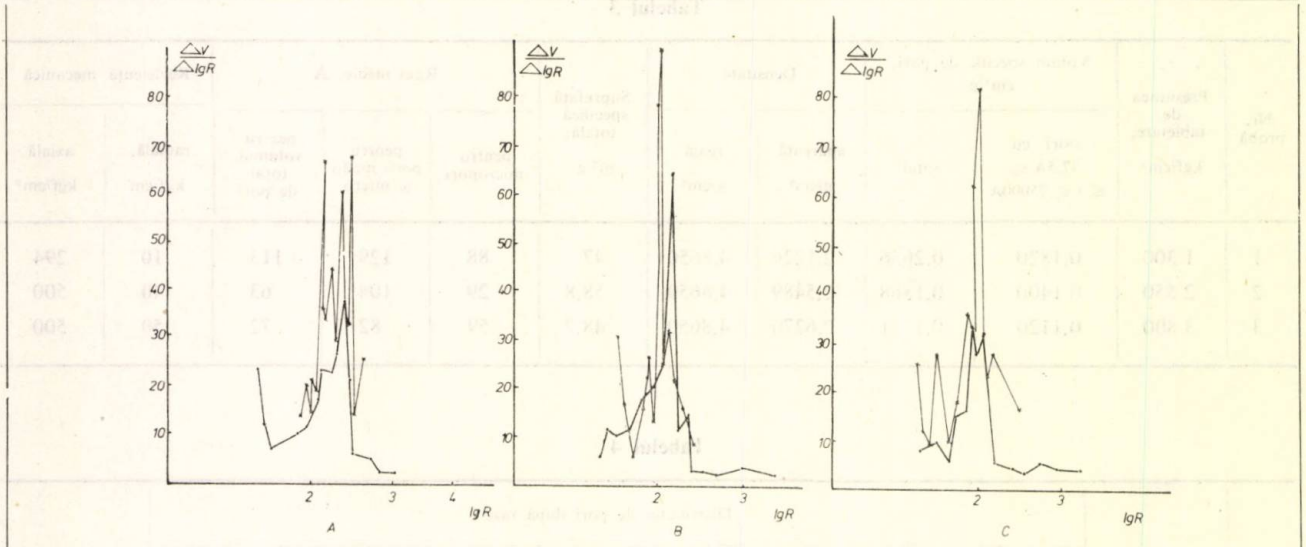


Fig. 6. Curbele de distribuţie a dimensi- unilor porilor pentru catalizatorul modificat (—) şi nemodificat (—) tabletat la trei valori diferite ale presiunii (1300 kgf/cm², fig. 6A ; 2550 kgf/cm², fig. 6B ; 3800 kg/cm², fig. 6c).

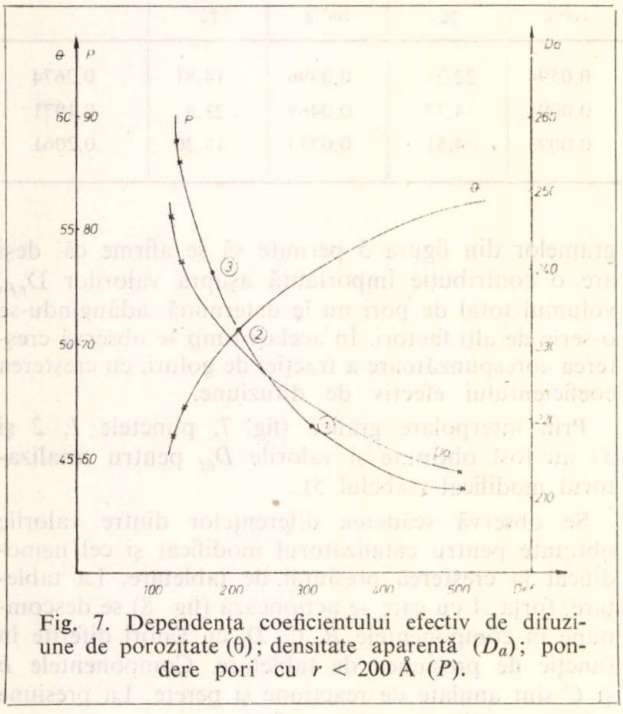


Fig. 7. Dependenţa coeficientului efectiv de difuziune de porozitate (θ); densitate aparentă (D_a); ponderе pori cu $r < 200$ Å (P).

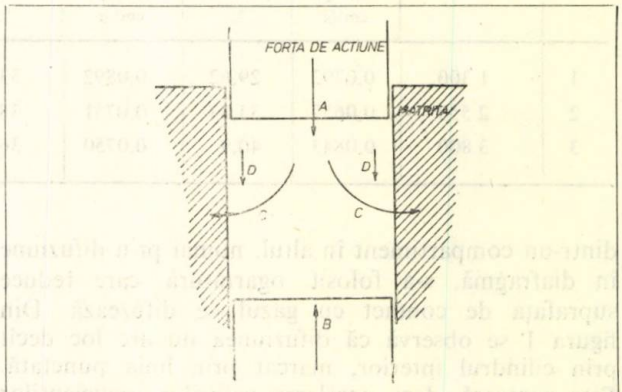


Fig. 8. Descompunerea forţelor în timpul tabletării.

valorile D_{ef} sînt mai mari pentru probele modificate, decît pentru cele nemodificate. Omogenizarea datorată presiunii ridicate determină, pentru ultima presiune de tabletare, o diferenţă mică, $\Delta D_{ef} = 0{,}0059$.

În concluzie, catalizatorul luat în studiu are o structură de pori caracterizată de o distribuţie destul de îngustă a dimensiunilor porilor, aproape bidispersă, la o presiune de tabletare mai ridicată. Coeficientul efectiv de difuziune are valori ridicate la presiuni nu prea mari, el fiind dat de contribuţia porilor medii, majoritari, în comparaţie cu macro- şi microporii.

Din variaţia coeficientului efectiv de difuziune şi a parametrilor ce caracterizează structura de pori a catalizatorului se poate stabili presiunea de tabletare necesară pentru a se obţine valorile cerute de condiţiile de reacţie şi de tipul de reactor.

Studiul catalizatorului modificat a dovedit o porozitate asemănătoare, putîndu-se afirma că metoda nu introduce erori apreciabile, în special, la valori mai ridicate ale presiunii, cînd are loc reducerea ponderii porilor mari, în favoarea celor mici şi mijlocii. Acest lucru este subliniat şi de valorile coeficienţilor efectivi de difuziune.

Bibliografie

1. DOGU, G. şi SMITH, J. M., Amer. Inst. Chem. Engineers J. **21**, 1975, p. 58.
2. ELSAWI, M., şi PROCOPIO, A., Chim. Ind. **62**, nr. 5, 1980, p. 395.
3. SZABO, A., PÂRVULESCU, V., şi BLEJOIU, F., Rev. Chim., **33**, nr. 7, 1982, p. 613.
4. TRAIANA ,F. şi PERNICANE, N., Chim. Ind, **52**, nr. 1, 1970, p. 1.
5. BROEKHOFF, J.C.P., şi DE BOER. J. H., J. Catalysis **10**, 1968, p.368.
6. MOKUS, O., PEUR, V., şi HLAVACEK, V., J. Catalysis **68**, nr. 1, 1981, p. 140.
7. FUREU, E. L., GERNET, D. V., şi SEMENOVA, T. A., Kataliza i Katalizatorî **13**, 1975, p. 107.
8. DUTTA, R., şi GUPTA, V. K., J. Indian. Chem. Soc., **56**, nr. 9, 1979, p. 895.
9. LUNEV, A. K., şi RUSOV, M., Kataliza i Katalizatorî **4**, 1968, p. 105.
10. TOMANOVA, D., ZLENZEK, B., JERABEK, K., şi SCHNEIDER, P., Call. Czech. Chem. Comm. **46**, nr. 9, 1981, p. 2060.
11. HASHIMOTO, N., MOFFAT, A. J., şi SMITH, J. M., Amer. Inst. Chem. Engineers J., **22**, nr. 5, 1976. p. 944.
12. GRACEV, G. A., şi JONE, K. G., Kinetica i Kataliz., **11**, nr. 3, 1970, p. 765.
13. CUNNINGHAM, R. E., şi WILLIAMS, R. J., J. Catalysis **74**, 1982, p. 412.

Intrat în redacţie: 9.XI.1983

GHEORGHE MANEA

Sinteza acidului clorhidric în reactor cu volum variabil

C.Z.-: 661.419

Sinteza acidului clorhidric din elemente este o reacţie exotermă; recuperarea căldurii de reacţie formează obiectul lucrării. După trecerea în revistă a procedeelor existente de recuperare a energiei de reacţie sub formă de apă caldă, se detaliază un procedeu propriu de transformare parţială a căldurii de reacţie în lucru mecanic. Pentru aceasta, sinteza dintre clor şi hidrogen se petrece într-un reactor cu un perete mobil, de tipul motorului cu ardere internă. Se detaliază funcţionarea principială a unui motor cu aprindere prin scînteie, cu ciclul de funcţionare în 4 timpi, care este alimentat cu amestecul combustibil clor şi hidrogen. Sînt prezentate principalele implicaţii ale înlocuirii unui combustibil convenţional de tip benzină +aer, cu altul de tip clor+hidrogen.

The synthesis of hydrochloric acid from elements is an exothermal reaction; the recovery of reaction heat is dealt with in this paper. After reviewing the existing processes of reaction heat recovery under the form of hot water, an original process of partial conversion of the reaction heat into mechanical work is presented. Thus, the synthesis between chlorine and hydrogene is carried out in an internal combustion engine type reactor with a moving wall. The principle operation of a four-cycles spark ignition engine fed with a hydrogene and chlorine mixture is detailed. The main implications of replacing a traditional gasoline-air fuel with a hydrogene-chlorine one are rendered evident.

Синтез соляной кислоты из элементов является экзотермической реакцией; рекуперирование теплоты реакции составляет предмет настоящей работы. После обзора существующих способов рекуперирования энергии реакции в виде теплой воды, детализируется оригинальный способ частичного превращения теплоты реакции в работу. Для этого синтез между хлором и водородом проводися в реакторе с подвижной стеной по типу двигателя внутреннего сгорания. Детализируется принципиальная работа двигателя внутреннего сгорания с четырехтактным циклом работы, заправляемого горючей смесью хлор и водород. Обсуждаются наиболее важные последствия замены традиционного топлива бензин+воздух на смесь хлор + водород.

Acidul clorhidric este utilizat — sub formă de gaz — ca produs intermediar în sinteza clorurii de vinil şi — sub formă de soluţie apoasă — în metalurgie (la obţinerea metalelor), în construcţia de maşini (la decaparea metalelor) sau în chimia clorurilor organice şi anorganice.

Datele din tabelul 1 conturează cantităţile de HCl produs în R.S.R. şi indică, de asemenea, şi dinamica ascendentă a producţiei, tendinţă posibil de menţinut şi în viitor, date fiind rezervele importante de clorură de sodiu — resursă din care, prin intermediul clorului electrolitic, se obţine acidul clorhidric de sinteză.

Ing. GHEORGHE MANEA, Institutul de Economie Mondială — Bucureşti.

Tabelul 1

PRODUCŢIA ŞI CONSUMUL CLORULUI ŞI ALE UNOR DERVAŢI CLORURAŢI

Anul	Total clor produs, mii t	Derivaţi cloruraţi, mii t	
		PVC, 52% HCl	HCl soluţie*, 32% HCl
1960	18	4	17
1965	101	31	49
1970	185	56	101
1975	300	84	223
1980	430	206	283
1981		205	325

Sursa: Anuarul statistic al R.S.R., 1982.
* Obţinut şi ca subprodus la clorurările organice.

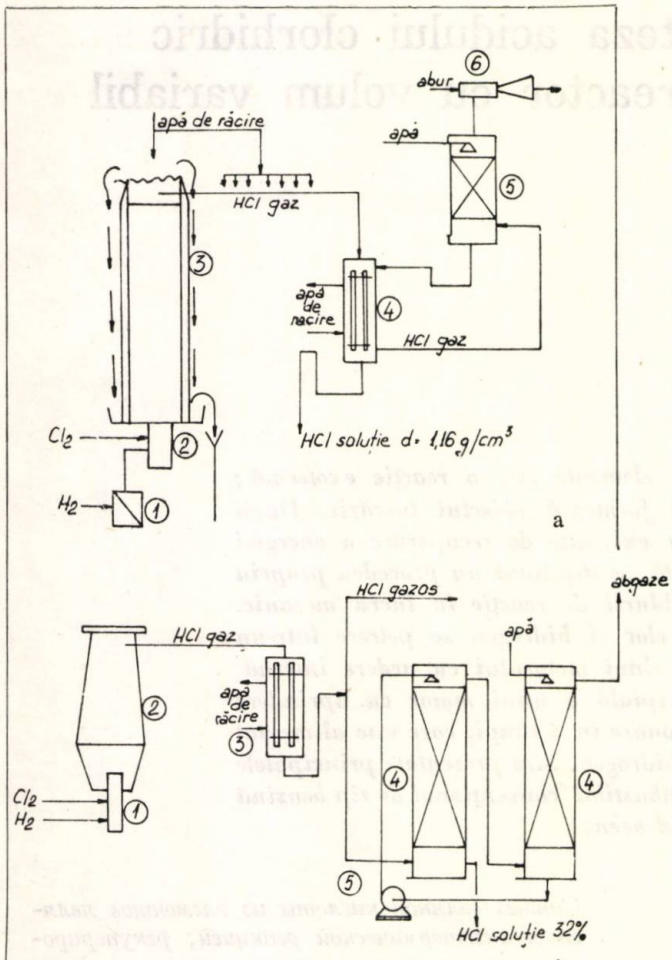


Fig. 1. Instalații industriale de sinteză a acidului clorhidric:

a — instalație de sinteză cu reactor protejat în interior; *b* — instalație de sinteză cu reactor din oțel.

Reacția de formare a acidului clorhidric este exotermă:

$$1/2\ Cl_2 + 1/2\ H_2 \rightarrow HCl - 22{,}1\ \text{kcal/mol}$$

ceea ce înseamnă că, în instalațiile industriale de mare capacitate, căldura dezvoltată în reacția de sinteză a HCl atinge valori mari. Astfel, de exemplu, la producerea a 20 000 t/an HCl gazos, rezultă secundar circa $5 \cdot 10^6$ kJ (circa $1{,}2 \cdot 10^{10}$ kcal/an). Recuperarea parțială a acestei energii formează obiectul prezentei lucrări.

Procedee industriale de obținere a acidului clorhidric

Cel mai răspîndit procedeu de obținere a HCl direct din elemente constă în arderea unui amestec de clor și hidrogen, într-un reactor cilindric vertical [1]. Reactorul poate fi protejat, în interior, cu un strat rezistent chimic (grafit, de exemplu, figura 1 a), poate fi realizat în întregime din cuarț (îndeosebi cînd se urmărește puritatea produsului) sau poate fi construit din oțel carbon (fig. 1 b).

Reactoarele protejate în interior (uzuale în S.U.A.) se răcesc cu apă în manta sau serpentină [2]; la reactoarele metalice (folosite în R.S.R.), răcirea se face cu aer. Acest lucru este necesar, deoarece temperatura din reactor poate atinge 1200°C; apa de răcire scade temperatura HCl gazos, la ieșirea din reactor, la 500—550°C. Ulterior, într-o a doua etapă, gazele se răcesc pînă la limita impusă de procesul de prelucrare a acidului clorhidric.

Variante ale instalațiilor de sinteză pot include o umplutură din cărbune activ sau din cloruri metalice, ce reduc temperatura în reactor și evită pericolul exploziei amestecului de clor și hidrogen [3].

Reacția dintre Cl_2 și H_2 este inițiată, la temperatura obișnuită, de prezența luminii ultraviolete ($\lambda = 400-436$ μm, randamentul $\varphi = 10^6$) sau la întuneric, la temperatura de 300—400°C. O scînteie electrică inițiază, de asemenea, reacția, aceasta desfășurîndu-se în flacără, ca în reactoarele din figura 1 [4].

În condiții adiabate, echilibrul reacției $Cl_2 + H_2 \rightleftarrows 2HCl$ se atinge la temperatura de 2 490°C, cînd amestecul reactant conține 4,2% clor liber. La răcirea gazelor, la temperatura de 200°C, hidrogenul și clorul liber se recombină rapid, pentru a forma HCl, cu o concentrație de peste 99%.

Puritatea reactanților poate varia, în funcție de tehnologia electrolizei clorurii de sodiu; impuritățile conținute în H_2 și Cl_2 se pot regăsi în gazele de reacție, acestea fiind: apă (0,1%), gaze inerte (0,3—1,3%), hidrogen în exces față de raportul stoichiometric necesar (0,6—2%).

Acidul clorhidric lipsit de umiditate nu este corosiv [3], prezența apei în produsele de reacție se datorează urmelor de oxigen din halogen sau de umiditate din hidrogen. De aceea, conținutul de oxigen și umiditatea reactanților se controlează cu multă atenție. Spălarea reactanților cu acid sulfuric sau cu fluide reci contribuie, de asemenea, la reducerea agresivității gazelor din proces.

Pentru menținerea constantă a raportului stoichiometric Cl/H și asigurarea calității impuse gazelor de reacție se folosesc instalații moderne de analiză și automatizare. Acestea cuprind calculatoare de proces, cu ramificații și în amonte, de sinteză dintre clor și hidrogen, și anume, la controlul parametrilor procesului de electroliză a NaCl [5].

Recuperarea căldurii de reacție

Reacția exotermă dintre Cl_2 și H_2 a impus recuperarea parțială a căldurii degajate, obținîndu-se, în final, apă caldă sau supraîncălzită. Unele preocupări în acest sens există și în tehnologia obținerii acidului clorhidric din țara noastră.

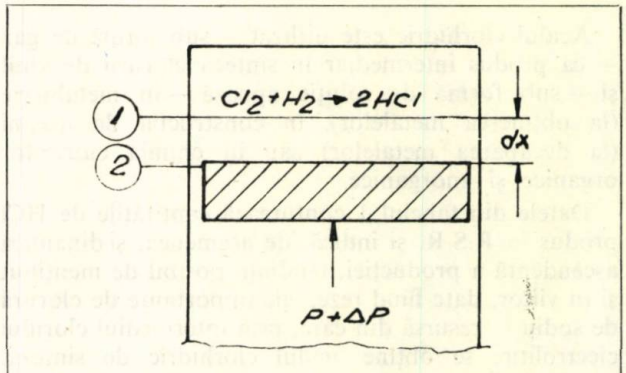


Fig. 2. Schema unui reactor cu perete mobil.

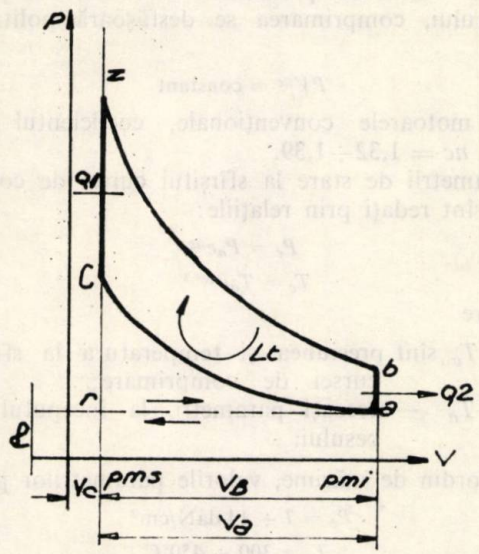


Fig. 3. Diagrama teoretică pentru un motor cu aprindere prin scînteie.

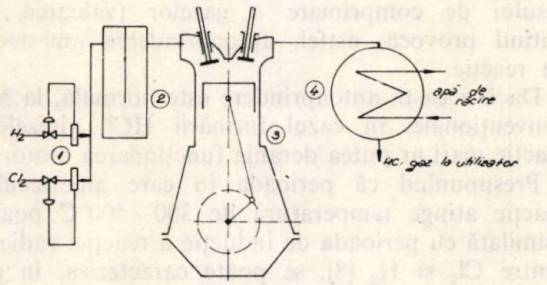


Fig. 4. Instalație de obținere a acidului clorhidric cu reactor tip MAS.

Lucrarea de față își propune prezentarea unui procedeu nou de recuperare a căldurii de reacție, sub formă de lucru mecanic [6]. Pentru aceasta, s-a considerat că într-un reactor cilindric (fig. 2), în care se desfășoară reacția dintre Cl_2 și H_2, unul dintre pereți se deplasează sub acțiunea forței F (sau $P + \Delta P$) determinată de dilatarea fluidului gazos pe seama căldurii de reacție. Lucrul mecanic (dw) astfel produs devine:

$$dw = F\,dx$$

Cunoscînd că forța F este egală cu produsul dintre presiunea P și aria de exercitare a acesteia (S), dw se poate exprima, ca:

$$dw = PS\,dx = P\,dV$$

în care dV reprezintă elementul de volum care, în reactorul imaginar din figura 2, apare suplimentar în momentul formării HCl (d$V = S$dx).

Evacuarea gazelor de reacție și reluarea ciclului (într-un cilindru cu piston mobil, de tipul motoarelor cu ardere internă) permite aprecierea lucrului mecanic total:

$$W = \int P\,dV$$

Modelul reactorului — tip motor cu ardere internă — înlesnește stabilirea corespondenței dintre parametrii P și V, făcînd posibilă rezolvarea integralei menționate și, totodată, operaționalizează funcționarea sistemului imaginat în figura 2.

Corespondența $P - V$ (redată ca evoluție în timp a procesului de formare a HCl din elemente, într-un reactor cu volum variabil) poate fi urmărită pe diagrama teoretică din figura 3 [7], conform căreia, reactanții suferă, inițial, o comprimare adiabată (intervalul a—c) și o ardere izocoră (c—z). În această fază, se degajă căldura de reacție, Q_1. Are loc, apoi, o destindere adiabată (z—b), similară deplasării $\int dx$ din figura 2 și care constituie timpul motor, iar, în final, se înregistrează evacuarea izocoră (b—a), cînd se consideră că are loc cedarea către mediul ambiant a căldurii reziduale Q_2.

În practică, un ciclu de funcționare, ca cel redat în figura 3, este specific motoarelor cu ardere in-

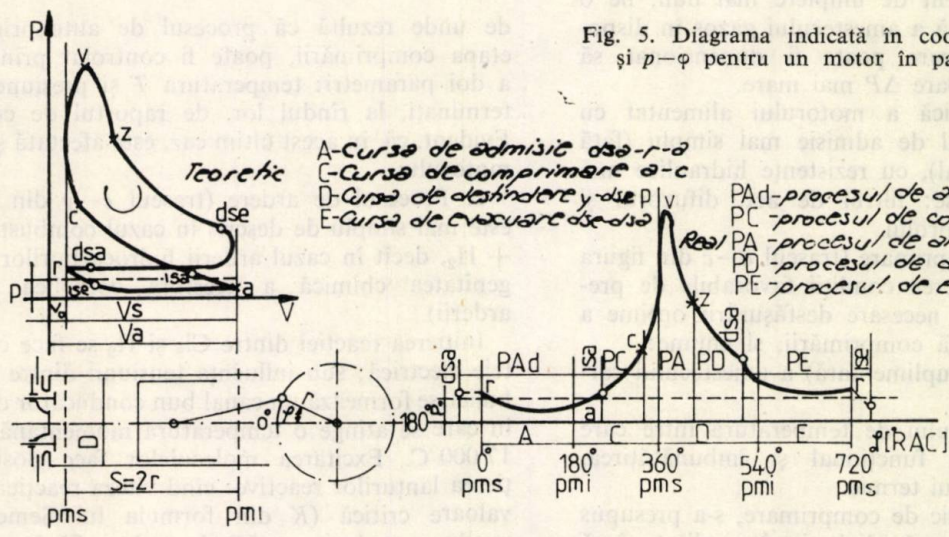


Fig. 5. Diagrama indicată în coordonate $p-V$ și $p-\varphi$ pentru un motor în patru timpi.

ternă, şi anume, acelora cu aprindere prin scînteie (MAS). Într-o schemă tehnologică concepută pe această bază, clorul şi hidrogenul formează amestecul combustibil care alimentează un motor tip MAS integrat în fluxul tehnologic, ca în figura 4. Aici $Cl_2 + H_2$ — reglat ca raport stoichiometric — se amestecă în regim hidraulic turbulent, în dispozitivul *2*, şi se introduce, apoi, în reactorul tip MAS poz. *3*.

În motorul *3*, cu funcţionare în 4 timpi, are loc reacţia de formare a HCl şi transformarea parţială a căldurii de reacţie în lucru mecanic. Căldura recuperată sub formă de lucru mecanic este (fig. 3):

$$W = Q_1 - Q_2$$

Gazele evacuate se răcesc suplimentar în răcitorul *4* şi sînt, apoi, vehiculate către utilizatorul final (la sinteza clorurii de vinil, de exemplu).

Funcţionarea motorului termic cu piston (*3*) poate fi caracterizată prin evoluţia procesului în coordonate presiune—volum ($P-V$) sau presiune — unghi de rotaţie a arborelui cotit ($P-\varphi$); diagramele corespunzătoare celor două perechi de parametri sînt prezentate în figura 5. Din urmărirea lor [7], se pot reliefa procesele ce au loc într-un ciclu al motorului, şi anume:

a. Procesul de admisie sau umplere normală a motorului în 4 timpi (traseul $d_{se}-r-a$) are loc prin efectul depresiunii create de piston la deplasarea acestuia de la p_{ms} la p_{mi} (sau de la punctul mort superior, la punctul mort inferior).

Viteza medie de intrare a combustibilului gazos prin secţiunea controlată de supapa de admisie este de 60÷90 m/s; la această viteză, presiunea (p_a) a amestecului reactant din cilindru (la umplerea acestuia) devine:

$$P_a = (0{,}75 \div 0{,}90)\ P_0$$

în care P_0 este presiunea din linia de alimentare (traseul *2—3* din figura 4).

În comparaţie cu MAS, ce funcţionează cu combustibil convenţional (hidrocarburi + aer) şi la care $P_0 \simeq 1{,}0$ daN/cm², în cazul MAS, alimentat cu $Cl_2 + H_2$, presiunea $P_0 > 1{,}0$ daN/cm², asigurîndu-se, astfel, fie un coeficient de umplere mai bun, fie o omogenitate mai bună a amestecului gazos în dispozitivul *B* (fig. 4), care poate fi dimensionat să funcţioneze la o valoare ΔP mai mare.

O altă caracteristică a motorului alimentat cu $Cl_2 + H_2$ este traseul de admisie mai simplu (faţă de MAS convenţional), cu rezistenţe hidraulice mai mici, deoarece lipsesc: filtrul de aer, difuzorul şi obturatorul carburatorului.

b. Procesul de comprimare (traseul $a-c$ din figura 5) are scopul de a crea condiţii favorabile de presiune şi temperatură necesare desfăşurării optime a proceselor ce urmează comprimării, şi anume:

— omogenizarea (suplimentară) a amestecului carburant;

— mărirea intervalului de temperatură între care se desfăşoară ciclul funcţional şi îmbunătăţirea, astfel, a randamentului termic.

Într-un ciclu teoretic de comprimare, s-a presupus că procesul se desfăşoară adiabatic; în realitate, însă datorită schimbului permanent de căldură cu pereţii reactorului, comprimarea se desfăşoară politropic, adică:

$$PV^{nc} = \text{constant}$$

La motoarele convenţionale, coeficientul politropic $nc = 1{,}32 \div 1{,}39$.

Parametrii de stare la sfîrşitul cursei de comprimare sînt redaţi prin relaţiile:

$$P_c = P_a e^{nc}$$

$$T_c = T_a e^{nc-1}$$

în care

P_c, T_c sînt presiunea şi temperatura la sfîrşitul cursei de comprimare;

P_a, T_a — aceeaşi parametri, la începutul procesului.

Ca ordin de mărime, valorile parametrilor pot fi:

$$P_c = 7 \div 14 \text{ daN/cm}^2$$

$$T_c = 300 \div 450°C$$

Reacţia de formare a HCl la întuneric se petrece la temperatura de 300÷400°C [4] suprapunîndu-se, parţial, pe intervalul de temperatură din finalul procesului de comprimare a gazelor (valoarea T_c), putînd provoca, astfel, autoaprinderea amestecului de reacţie.

Dacă această autoaprindere este normală, la MAS convenţionale, în cazul formării HCl, vitezele de reacţie mari ar putea deranja funcţionarea motorului.

Presupunînd că perioada în care amestecul de reacţie atinge temperatura de 300—400°C poate fi asimilată cu perioada de inducţie a reacţiei radicalice dintre Cl_2 şi H_2 [8], se poate caracteriza, în acest caz, perioada de inducţie prin relaţia lui Semenov [9]:

$$\tau_a = KP^{-m} e^{\frac{E}{RT}}$$

în care:

τ_a este timpul de inducţie a reacţiei;
K — viteza critică de reacţie;
P — presiunea sistemului;
E — energia de activare;
R — constanta gazelor;
T — temperatura sistemului

de unde rezultă că procesul de autoaprindere, în etapa comprimării, poate fi controlat prin varierea a doi parametri: temperatura T şi presiunea P, determinaţi, la rîndul lor, de raportul de compresie. Evident, că, în acest ultim caz, este afectată şi puterea motorului.

c. Procesul de ardere (traseul $c-y$ din figura 5) este mai simplu de descris în cazul combustiei $Cl_2 + H_2$, decît în cazul arderii hidrocarburilor (neomogenitatea chimică a acestora complică controlul arderii).

Iniţierea reacţiei dintre Cl_2 şi H_2 se face cu o scînteie electrică; sub influenţa tensiunii dintre electrozii bujiei, se formează un canal bun conducător de energie în care se atinge o temperatură momentană de circa 17 000°C. Excitarea moleculelor face posibilă iniţierea lanţurilor reactive: cînd viteza reacţiei atinge o valoare critică (K din formula lui Semenov), se produce explozia, apărînd nucleul flăcării.

Viteza de propagare a flăcării în motor, în regim turbulent, poate ajunge la 30—40 m/s. În această fază, a arderii rapide, se degajă 70—80% din căldura de reacție, restul căldurii se regăsește în faza de inducție (din procesul de comprimare) și în faza finală a arderii moderate.

Energia dezvoltată de reacția chimică în timpul procesului de ardere este mai mică la amestecul $Cl_2 + H_2$, comparativ cu alte amestecuri combustibile (tabelul 2), și anume, reprezintă 71,5% din totalul energiei specifice arderii amestecului de benzină și aer.

Tabelul 2

PUTEREA CALORIFICĂ A UNOR AMESTECURI COMBUSTIBILE

Amestecul combustibil	Puterea calorifică, kJ/kg
Clor și aer	2511
Metan și aer	3220
Hidrogen și aer	3025
Benzină și aer	3481
Alcool etilic și aer	3451
Alcool metilic și aer	3443

Sursa [10].

Puterea calorifică mai redusă a amestecului Cl_2+H_2 influențează nu numai puterea totală a motorului, dar și bilanțul termic și temperatura suprafețelor metalice ale reactorului. Dacă într-un motor convențional (MAS), ce funcționează cu amestec de benzină și aer, temperatura organelor din cilindru are valori apropiate de cele din figura 6 [9], în cazul MAS ce produce HCl, temperaturile vor fi mai reduse, putîndu-se estima o temperatură a peretelui cilindrului de 100—120°C.

Alți parametri orientativi ai fazei de ardere a $Cl_2 + H_2$ pot fi [2, 7]:

— temperatura maximă a amestecului reactant: circa 1200°C;

— presiunea maximă în cilindru: sub 35 daN/cm²;

— coeficientul de utilizare a căldurii de reacție 0,85—0,95.

De remarcat că, la motoarele ce funcționează cu benzină și aer, temperatura de ardere poate depăși temperatura de 2000°C.

d. Procesul de destindere (traseul $y—d_{se}$ din figura 5) formează ceea ce, teoretic, se numește „timpul motor" și corespunde deplasării pistonului între p_{ms} și p_{mi}. Temperatura ridicată a gazelor face ca destinderea să decurgă în condițiile unei cedări intense a căldurii către pereți.

Reacția dintre $Cl_2 + H_2$ poate continua și după ce a avut loc explozia în MAS, deoarece reacția caracterizată prin variația entalpiei ($\Delta H^0 = -23{,}1$ kcal/mol) și variația entropiei ($\Delta S^0 = 2{,}5$ cal/grad) se încadrează în condițiile termodinamice ($\Delta H^0 < 0$ și $\Delta S^0 > 0$) specifice desfășurării reacțiilor chimice și la temperaturi mai scăzute, proprii procesului de destindere [11].

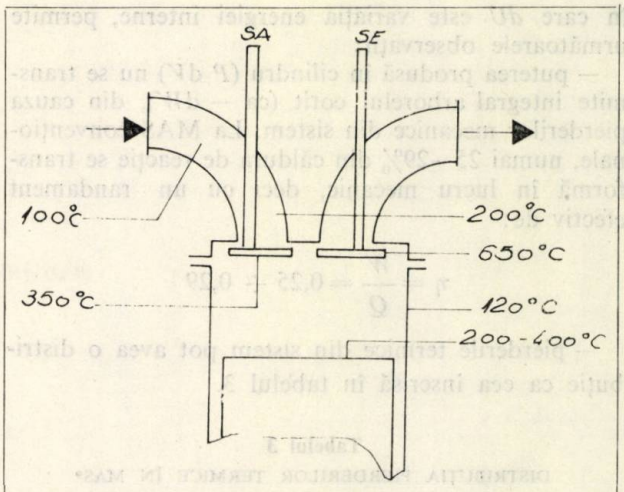


Fig. 6. Temperaturi caracteristice unor organe din cilindru.

Limitele de variație a presiunii și temperaturii la sfîrșitul destinderii pot avea următoarea configurație:

— temperatura: 600—800°C;

— presiunea: 3—5 daN/cm².

e. Procesul de evacuare (traseul $d_{se} — d_{sa}$, din figura 5) este similar cu procesul de admisie a gazelor reactante. Acidul clorhidric format continuă să piardă din temperatură, prin transferul acesteia prin pereții motorului.

Presiunea gazelor evacuate poate fi reglată la valoarea necesară prelucrării (vehiculării), în continuare, a acestora, ceea ce reprezintă un avantaj față de reactoarele convenționale de sinteză a HCl, unde presiunea reziduală a gazelor de reacție este mai mică decît presiunea reactanților la intrare în sistem.

Aspecte energetice

Analiza ecuației diferențiale a bilanțului energetic al sintezei HCl în MAS:

$$dU = -dW + dQ$$

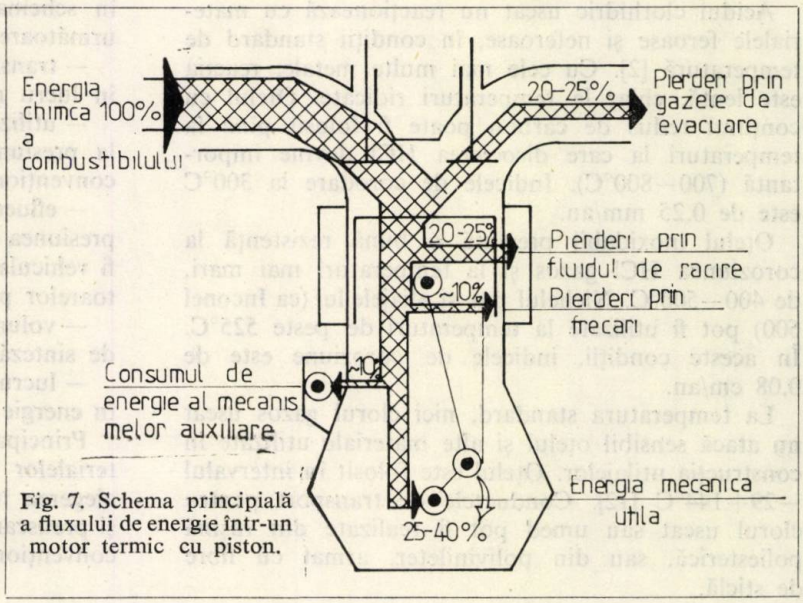


Fig. 7. Schema principială a fluxului de energie într-un motor termic cu piston.

în care dU este variația energiei interne, permite următoarele observații:

— puterea produsă în cilindru ($P\,dV$) nu se transmite integral arborelui cotit (ca $-\,dW$), din cauza pierderilor mecanice din sistem. La MAS convenționale, numai 25—29% din căldura de reacție se transformă în lucru mecanic, deci cu un randament efectiv de:

$$\eta = \frac{W}{Q} = 0{,}25 \div 0{,}29$$

— pierderile termice din sistem pot avea o distribuție ca cea înscrisă în tabelul 3.

Tabelul 3

DISTRIBUȚIA PIERDERILOR TERMICE ÎN MAS*

Pierderi termice	Ponderea în totalul căldurii de reacție, %
Căldura echivalentă lucrului mecanic efectiv	25—29
Căldura cedată mediului de răcire	20—25
Căldura evacuată cu gazele arse	30—55
Căldura pierdută ca lucru mecanic prin frecări	10
Căldura pierdută ca lucru mecanic prin mecanismele auxiliare motorului	10

* Prelucrare după [7].

Acceptînd, în cazul obținerii HCl într-un MAS în 4 timpi, un $\eta = 0{,}25$, la un mol de HCl se poate obține un lucru mecanic efectiv de $22{,}1 \times 0{,}25 = 5{,}52$ kcal/mol sau 627,75 kJ/kg.

Concomitent cu lucrul mecanic util, se poate recupera, parțial, și căldura cedată mediului de răcire a MAS și căldura evacuată cu gazele arse (circa 50% din căldura de reacție), schemă care impune echipamente corespunzătoare și beneficiar pentru apa caldă, sau supraîncălzită.

Materiale de construcție pentru motor

Acidul clorhidric uscat nu reacționează cu materialele feroase și neferoase, în condiții standard de temperatură [2]. Cu cele mai multe metale, reacția este lentă, chiar la temperaturi ridicate. Oțelul cu conținut redus de carbon poate fi folosit pînă la temperaturi la care disocierea HCl devine importantă (700—800°C). Indicele de corodare la 300°C este de 0,25 mm/an.

Oțelul inoxidabil prezintă o bună rezistență la coroziunea HCl gazos și la temperaturi mai mari, de 400—500°C. Nichelul pur și aliajele lui (ca Inconel 600) pot fi utilizate la temperaturi de peste 525°C. În aceste condiții, indicele de coroziune este de 0,08 cm/an.

La temperatura standard, nici clorul gazos uscat nu atacă sensibil oțelul și alte materiale utilizate în construcția utilajelor. Oțelul este folosit în intervalul −29+144°C [12]. Conductele de transport pentru clorul uscat sau umed pot fi realizate din rășină poliesterică, sau din polivinileter, armat cu fibre de sticlă.

La temperaturi mai ridicate, acțiunea corosivă a clorului se accentuează, putîndu-se ajunge la arderea violentă a metalului. În tabelul 4, procesul de corodare este prezentat în funcție de temperatură și de natura materialului.

Tabelul 4

CORODAREA UNOR METALE ÎN PREZENȚA CLORULUI USCAT [12]

Metalul	Temperatura aproximativă la care se atinge gradul de coroziune următor, în prezența clorului uscat, °C				
	63,5 μm per 30 zile	127 μm per 30 zile	254 μm per 30 zile	1,27 μm per 30 zile	2,54 μm per 30 zile
Nichel	510	538	593	644	657
Inconel	510	538	566	644	677
Hastelloy B	510	538	593	644	
Hastelloy A	482	538	593	644	677
Platină	482	510	538	566	560
Magneziu	454	482	510	538	566
Crom	454	482	538	621	
Monel	399	454	482	538	538
Oțel inoxidabil 18-8-Mo	316	343	399	454	482
Oțel inoxidabil 18-8	288	316	343	394	454
Oțel carbon	121	177	204	232	232*
Aluminiu	121	149	149	177	177**
Fontă	93	121	177	232	232

* — arde violent la 232—260°C;
** — arde violent la 204—232°C.

Materialele compozite nou elaborate prezintă rezistențe superioare la coroziune, temperatură și presiune. Acestea sînt realizate dintr-o fază cristalină (metalică sau nemetalică), inclusă într-o matrice sticloasă. În aceeași categorie, a materialelor suprarezistente, se încadrează și produsele ceramice (ca, atare, sau compozite), indicate pentru realizarea motoarelor termice, ca, de exemplu, materialul ceramic Syalon, al firmei Lucas din Anglia, materialele compozite ale firmei Pfaundler Co din S.U.A. etc. [2, 13]. Polimerii organici pot prezenta, de asemenea, interes, pentru realizarea motoarelor [14].

Concluzii

Includerea unui motor cu aprindere prin scînteie în schema tehnologică de sinteză a HCl prezintă următoarele avantaje:

— transformarea a circa 25% din căldura de reacție în lucru mecanic efectiv;

— utilizarea materiilor prime (clor și hidrogen), la presiuni mai reduse decît în cazul reactoarelor convenționale;

— efluentul gazos ieșit din reactor poate avea presiunea mai mare decît la intrare în sistem, putînd fi vehiculat pe distanțe mai mari decît în cazul reactoarelor prezentate în figura 1;

— volumul și suprafețele instalațiilor industriale de sinteză mai reduse și infrastructura mai simplă;

— lucrul mecanic recuperat poate fi transformat în energie electrică, cu utilizări locale.

Principalele dezavantaje le prezintă alegerea materialelor de construcție pentru motorul termic, alegerea lubrifianților rezistenți la prezența clorului și preuscarea reactanților, în cazul utilizării metalelor convenționale la realizarea MAS.

Bibliografia la pag. 1011

DUMITRU CIOBANU

Extracția unor elemente cu ulei de tall

C.Z.: 66.061.3: 665.38

În lucrare sînt prezentate cercetări privind extracția unor metale, folosind uleiul de tall ca agent de extracție solvit în petrol lampant distilat. Pentru stabilirea mecanismului și speciilor, s-au folosit modele de calcul cunoscute în literatură și din datele experimentale s-au construit grafice, din care s-a determinat natura și forma speciilor elementelor supuse extracției. Modelul de calcul a fost aplicat la Cu(II), U(VI), Th(IV) și La (III).

The paper presents the extraction of some metals by using the tall oil as extraction agent solved in distilled kerosene. In order to establish the mechanism and the species, some calculus models known from literature and experimental data were used and several diagrams were plotted for the nature and shape of the species of elements subjected to extraction were determined. The calculus model was applied to Cu(II), U(VI), Th(IV), and La(III).

Излагаются исследования по экстракции некоторых металлов с помощью таллового масла в качестве экстрагента, растворенного в дистиллированном керосине. Для установления механизма и участвующих соединений использовались модели расчета, известные в литературе, а с помощью экспериментальных данных были построены графики по которым определялись природа и вид подверженных экстракции элементов. Модель расчета применялась к Cu(II), U(VI), Th(IV) и La(III).

În lucrare, s-a studiat folosirea uleiului de tall — ce rezultă ca produs secundar la fabricarea celulozei — ca agent de extracție pentru unele metale.

Uleiul de tall este un compus bogat în acizi grași și rezinici [1], iar unii acizi carboxilici și acizi naftenici [3, 4] au fost folosiți în extracția unor metale. Avînd unele asemănări cu proprietățile acestor acizi, s-a studiat întrebuințarea uleiului de tall, ca agent de extracție.

Mecanismul predominant de extracție îl constituie formarea unor compuși (săruri sau săruri acide) ai cationilor cu constituenții uleiului de tall (acizi grași și acizi rezinici), compuși solubili în solvenți organici. Factorul care determină formarea acestor compuși, și, implicit, procentul de extracție este *p*H-ul fazei apoase.

Studierea *p*H-ului ca factor ce influențează extracția cationilor are în vedere faptul că, la o anumită valoare a acestuia, extracția este împiedicată de precipitarea cationilor prin hidroliză, sau prin formarea unor săruri insolubile, în ambele faze.

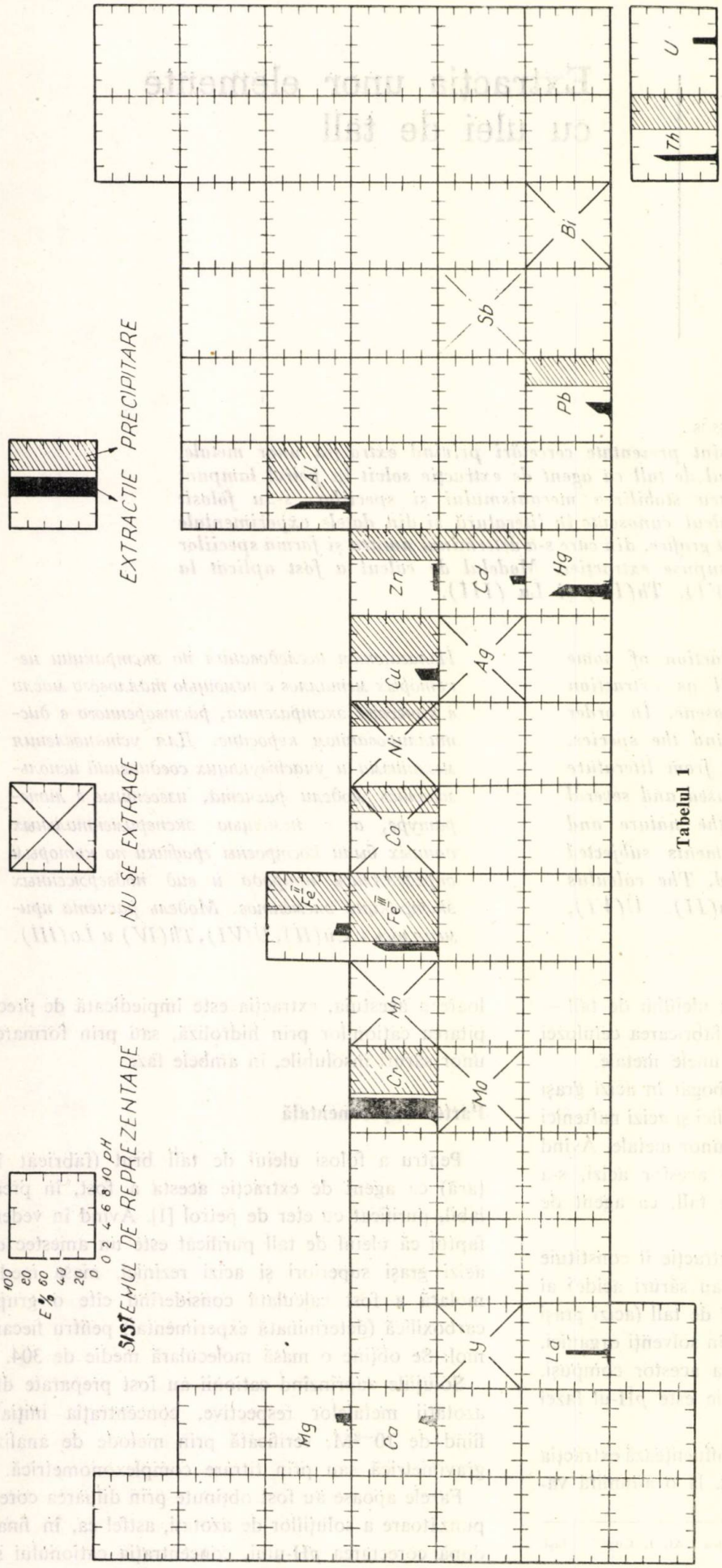
Partea experimentală

Pentru a folosi uleiul de tall brut (fabricat în țară) ca agent de extracție acesta a fost, în prealabil, purificat cu eter de petrol [1]. Avînd în vedere faptul că uleiul de tall purificat este un amestec de acizi grași superiori și acizi rezinici, masa medie molară a fost calculată considerînd cîte o grupă carboxilică (determinată experimental) pentru fiecare mol. Se obține o masă moleculară medie de 304.

Soluțiile cuprinzînd cationii au fost preparate din azotații metalelor respective, concentrația inițială fiind de 10^{-2}M, verificată prin metode de analiză gravimetrică sau prin titrare complexonometrică.

Fazele apoase au fost obținute prin diluarea corespunzătoare a soluțiilor de azotați, astfel ca, în final, după corectarea *p*H-ului, concentrația cationului să

Dr. chim. DUMITRU CIOBANU, Universitatea „Al. I. Cuza" — Iași. Facultatea de Fizică.



Tabelul 1

fie de 10^{-3}M. Corectarea *p*H-ului fazei apoase la valorile dorite s-a făcut cu acid azotic 0,1 M, sau cu hidroxid de sodiu 0,1 M şi a fost măsurată cu un aparat M.V. 84.

Faza organică a constituit-o soluţia de ulei de tall purificat, de concentraţie $1 \cdot 10^{-1}$—$1 \cdot 10^{-3}$M, solvit în petrol lampant, fracţiunea distilată între 175—210°C.

Fazele apoasă şi cea organică (cîte 40 ml), introduse în cilindrii de sticlă gradaţi cu dopuri şlefuite, au fost agitate prin rotire, într-un dispozitiv special în jurul axei orizontale, viteza şi numărul de rotiri necesare obţinerii echilibrului fiind determinate experimental. În general, au fost suficiente 200—300 rotiri cu viteza de 60 rot./min. Fazele au fost separate prin centrifugare, iar raportul de distribuţie D şi procentul de extracţie E % au fost determinate analizînd metalul în faza apoasă prin titrare complexonometrică sau spectrofotometrică.

Rezultate şi discuţii

Datele obţinute în extracţia unor metale cu ulei de tall sînt ilustrate în tabelul 1.

În vederea stabilirii mecanismului extracţiei cu ulei de tall, au fost cercetate cîteva elemente a căror recuperare poate prezenta interes practic.

S-au ales următorii cationi: Cu (II), Th (IV), La (III) şi UO_2 (II).

Echilibrele de extracţie în care se formează complecşi cu doi componenţi, cation—acid carboxilic, pot fi tratate folosind un model de calcul care rezultă din combinarea şi modificarea unor date din literatură [4—7].

Simbolurile utilizate se referă la un acid HA, sau dimerizat, H_2A_2, conţinut în uleiul de tall la cationul cercetat M^{n+} (n fiind sarcina şi m numărul total de molecule de acid, care participă

la formarea complexului, y numărul de unităţi monomere conţinute în complex.

În primă aproximaţie, echilibrul de extracţie poate fi descris cu ajutorul reacţiei:

$$M^{n+} + \frac{m}{2}[H_2A_2]_0 \rightleftarrows [MA(HA)_{m-n}]_0 + nH^+ \qquad (1)$$

în care o reprezintă componenţii în fază organică, ceilalţi fiind implicit în faza apoasă. Diamond şi colaboratorii [4] au demonstrat următoarea relaţie, între raportul de distribuţie (D) şi constanta (K) a echilibrului descris (1):

$$\lg D = \lg K + npH + \frac{m}{2}\lg [H_2A_2]_0 \qquad (2)$$

Din această ecuaţie, rezultă cîteva posibilităţi de a cerceta natura speciilor care se formează în procesul de extracţie cu ulei de tall. Considerînd că acesta conţine acizi carboxilici (acizi graşi şi acizi rezinici) care sînt dimerizaţi în faza organică, se poate aplica relaţia (2). Se consideră, de asemenea, că metalul se extrage în întregime sub formă de complex şi, prin urmare, concentraţia lui în faza organică este egală cu aceea a speciei extrase. Diferenţiind relaţia (2) în raport cu pH se obţine:

$$\left[\frac{\partial \lg D}{\partial pH}\right]_{(H_2A_2)_0} = n \qquad (3)$$

Construind graficul în coordonate lg D la pH, cu menţinerea constantă a concentraţiei acidului $[H_2A_2]$, rezultă că se poate obţine valoarea lui n, sarcina cationului şi, implicit, forma speciei sub care se găseşte metalul în faza apoasă (cation, cation parţial hidrolizat etc.).

Ecuaţia (2) capătă următoarea formă, atunci cînd se consideră lg D = 0 şi deci, la pH-ul respectiv se obţine o extracţie de 50%.

$$pH_{50\%} = \frac{1}{n}\lg K - \frac{m}{2n}\lg [H_2A_2]_0 \qquad (4)$$

Prin urmare, graficul $pH_{50\%}$ la $\lg[HA]_0$ trebuie să fie sub forma unei drepte, cu panta $m/2n$, din care se poate obţine, cu o bună aproximaţie, valoarea lui m, considerînd n determinat din (3).

Concluzii interesante se pot obţine din variaţia concentraţiei cationului conţinut în faza apoasă. Aceasta se referă la existenţa unor specii polimere, formate dintr-un număr mediu de unităţi monomere complexe.

Echilibrul poate fi formulat astfel:

$$M^{n+} + \frac{m}{2}[H_2A_2]_0 \rightleftarrows \left\{\frac{1}{y}[MA_2(HA)_{m-n}]_y\right\}_0 + nH^+ \qquad (5)$$

În acest echilibru, trebuie avut în vedere faptul că, în cazul polimerizării, concentraţia metalului din faza organică nu mai corespunde unei specii monomere şi, deci, raportul de distribuţie D are forma:

$$D = \frac{[M]_0}{[M^{n+}]} = \frac{\left(\left[\frac{M}{y}\right]_0\right)^{\frac{1}{y}}[M]_0^{\frac{y-1}{y}}}{[M^{n+}]\left(\frac{1}{y}\right)^{\frac{1}{y}}} \qquad (5.1)$$

Expresia (2) capătă forma:

$$\lg D = \lg K + npH + \frac{m}{2}\lg [H_2A_2]_0 + \frac{1}{y}\lg y + \frac{y-1}{y}\lg [M]_0 \qquad (6)$$

La pH-ul unde extracţia este 50%, $[M]_0 = [M]/_2$, de unde:

$$\frac{\partial pH_{50\%}}{\partial \lg [M]_{(H_2A_2)_0,y}} = \frac{-(y-1)}{ny} \qquad (7)$$

în care $[M]$ este concentraţia totală a metalului. De aici, rezultă că, mai întîi, trebuie realizate grafice în coordonatele lg D la pH, menţinînd constantă concentraţia agentului de extracţie şi a metalului, după care graficul $pH_{50\%}$ la lg $[M]$ conduce la drepte

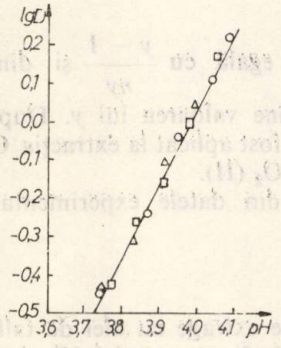


Fig. 1. Extracţia Cu (II) $1 \cdot 10^{-3}$ M cu ulei de tall de concentraţie:
O = 0,1 M; Δ = 0,066 M; □ = = 0,033M.

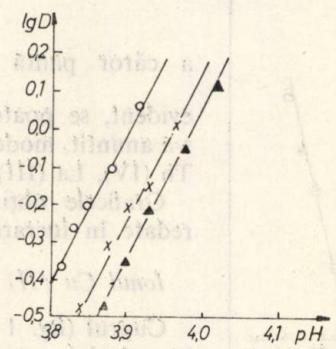


Fig. 2. Extracţia Cu (II) cu ulei de tall 0,1 M concentraţie Cu (II):
O = 1.10^{-3}M; X = $1,33.10^{-3}$ M; ▲ = 2.10^{-3} M.

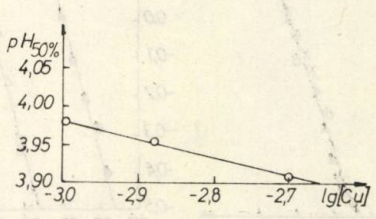


Fig. 3. Extracţia Cu (II) cu ulei de tall 0,1 M, în funcţie de $pH_{50\%}$.

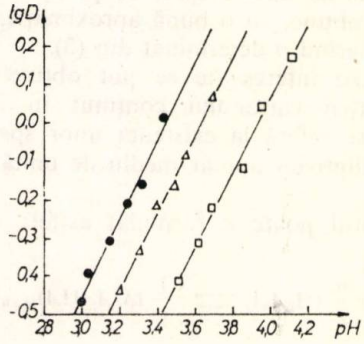


Fig. 4. Extracția UO_2 (II) $1 \cdot 10^{-3}$ M cu ulei de tall de concentrație:
● – 0,1 M; Δ – 0,066 M; □ – 0,033M.

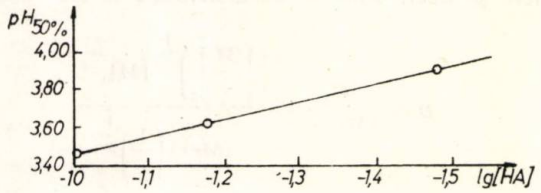


Fig. 5. Extracția UO_2 (II) cu ulei de tall, în funcție de $pH_{50\%}$.

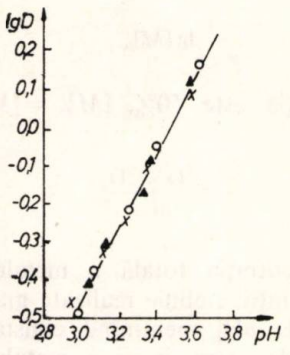


Fig. 6. Extracția UO_2 (II) cu ulei de tall 0,1 M, în funcție de pH; concentrație UO_2 (II) 0 — $1 \cdot 10^3$M; X — $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ M; ▲ — $2 \cdot 10^{-3}$ M.

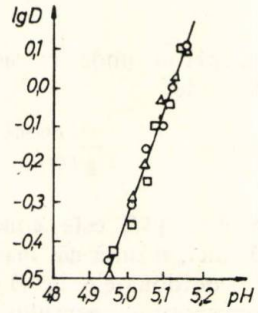


Fig. 7. Extracția La (III) $1 \cdot 10^{-3}$ M cu ulei de tall de concentrație:
O – 0,1 M; Δ – 0,066 M; □ – 0,033 M.

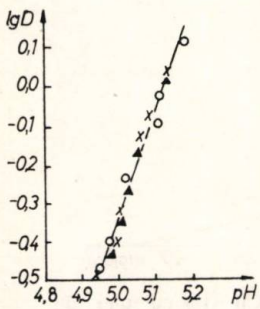


Fig. 8. Extracția în ulei de tall 0,1 M a La (III) de concentrație:
O – $1 \cdot 10^{-3}$ M; X – $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ M; ▲ – $2 \cdot 10^{-3}$ M.

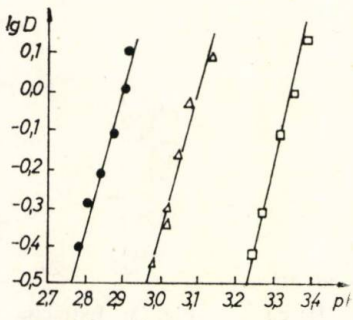


Fig. 9. Extracția Th (IV) 10^{-3} M cu ulei de tall de concentrație:
● – 0,1 M; Δ – 0,066 M; □ – 0,033 M.

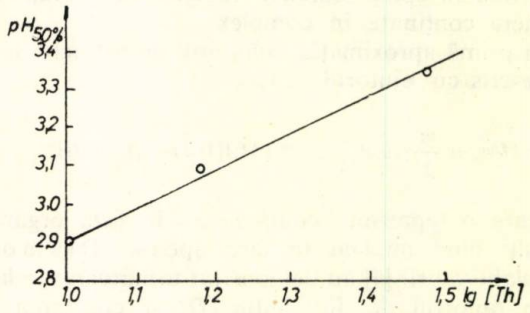


Fig. 10. Extracția Th (IV) cu ulei de tall, în funcție de $pH_{50\%}$.

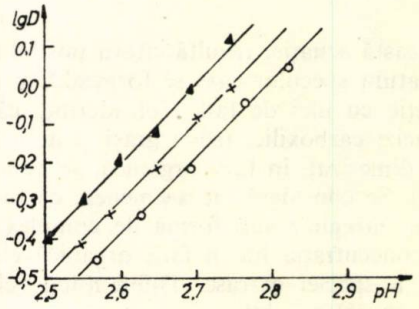


Fig. 11. Extracția Th (IV) cu ulei de tall 0,1M; concentrație Th(IV):
O – $1 \cdot 10^{-3}$ M; X – $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ M; ▲ – $2 \cdot 10^{-3}$ M.

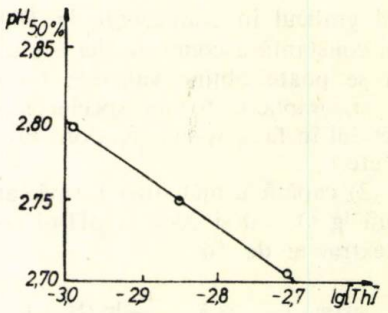


Fig. 12. Extracția Th (IV) cu ulei de tall 0,1 M, în funcție de $pH_{50\%}$.

a căror pantă este egală cu $\frac{y-1}{ny}$ și din care, evident, se poate obține valoarea lui y. După cum s-a amintit, modelul a fost aplicat la extracția Cu (II), Th (IV), La (III) și UO_2 (II).

Graficele obținute din datele experimentale sînt redate în lucrare.

Ionul Cu (II)

Cuprul (fig. 1—3) se extrage cu ulei de tall solvit în petrol lampant, sub forma special $[CuA_2]_2$.

Figura 1 (panta $\simeq 2$) arată că specia din faza apoasă care se extrage este Cu (II). Faptul că extracția este independentă de concentrația agentului de extracție, denotă faptul că specia formată în faza organică nu este solvatată cu ulei de tall. Figurile 2 și 3 (panta =

$= -0{,}25$) arată că se formează un dimer, care are în compoziţie doi atomi de cupru.

Ionul U(VI)

Extracţia uraniului (VI) cu ulei de tall este prezentată în figurile 4—6. Figura (4) arată că U(VI) apare sub forma ionului UO_2 (II) (panta $\simeq 2$). Din figura 5, rezultă că acesta se extrage sub forma UO_2A_2 2HA (panta $\simeq 1$), ceea ce echivalează cu $m = 4$, şi din figura 6, rezultă că nu formează specii polimere.

Ionul La(III)

Lantanul (III) formează, prin extracţie, specia LaA_3. În figura 7, se vede că în soluţie apoasă se găseşte specia La (III) şi nu adiţionează prin solvatare molecule de ulei de tall.

Din figura 8 reiese faptul că, în faza organică, nu se formează specii polimere.

Ionul Th (IV)

Toriul formează specii cu o compoziţie mai complexă. În soluţie apoasă, la *p*H-ul folosit în determinări, toriul hidrolizează parţial, sub forma $Th(OH)_2^{2+}$ (fig. 9, panta $\simeq 2$).

Din graficul 9 şi 10 rezultă că, în afară de două molecule de acid cuprins în sarea bazică de toriu, se adiţionează încă două molecule.

Astfel, aparent, s-ar forma specia $Th(OH)_2A_2 2HA$, dar din graficele 11 şi 12 reiese că, în realitate, toriul formează specia trimeră, de forma $[Th(OH)_2A_2 2HA)]_3$.

Concluzii

Din cele prezentate rezultă că uleiul de tall solvit în petrol lampant poate fi folosit în extracţia unor metale.

Extracţia se face ţinîndu-se seama de faptul că fiecărui element îi corespunde un *p*H de extracţie, determinat experimental. Elementele au domenii de *p*H de extracţie delimitate — nu se interferează — ceea ce face să se întrevadă posibilitatea separării acestora pe baza acestui principiu. Din interpretarea graficelor, reiese faptul că, în procesul de extracţie, se formează, pentru cupru, specii de forma $[CuA_2]_2$, specia formată în faza organică nu este solvatată cu ulei de tall, dar se formează dimeri.

Uraniul se extrage sub forma $UO_2A_2 2HA$ şi nu se formează specii polimere.

Lantanul formează, prin adiţie, specia LaA_3 şi nu adiţionează, prin solvatare, molecule de ulei de tall şi nici nu formează specii polimere.

Toriul formează specii de forma $[Th(OH)_2A_2 2HA]_3$, specie trimeră. În soluţii apoase, toriul hidrolizează parţial, sub formă $Th(OH)_2^{+2}$.

Bibliografie

1. CIOBANU, D., Unele caracteristici ale uleiului de tall românesc, provenit de la C.C.H. din Dej, An. şt. Univ. Iaşi, Secţia Biologie **XXVI**, 1980, p. 117.
2. OLTEANU, M., MIRA, E. şi MOLDOVAN, I., Rev. Chim. (Bucureşti), **14**, nr. 1, 1963, p. 14.
3. PRIBIL, A., „Complexonii în chimia analitică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1961.
4. FLETCHER, A. W. şi FLETT, S. D., J. Apl. Chem., **14**, 1964, p. 250.
5. DIAMOND, R. M. şi TUCH, D. G., „Progress in Inorganic Chemistry", vol. II, Interscience, New-York, 1960, p. 122.
6. MARCUS, Y. şi KERTES, A. S., „Ion Exchange and Solvent Extraction of Metals Complexes", Wiley-Interscience, London, 1969.
7. TANAKA, M. şi HÜNOMI, T., J. Inorg. Nucl. Chem., 431, 1965, p. 27.
8. LASSNER, E. şi SCHERF, R., Z. Anal. Chem., 398—402, 1958, p. 164.
9. CIOBANU, D., Teză de doctorat, Inst. Politehnic — Iaşi, 1974.
10. SANDERMAN, W., „Naturharze Terpentinöltallöl", Springer Verlag, Berlin, 1960.

Intrat în redacţie: 27.V.1983

Bibliografie la articolul G. Manea, Sinteza acidului clorhidric în reactor cu volum variabil, de la pagina 1001

Bibliografie

1. KIRK — OTHMER: „Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 7, Ed. John Willey & Sons, New York, 1971, p. 657.
2. KIRK — OTHMER: „Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 12, Ed. John Willey & Sons, New York, 1980, p. 946.
3. * * * „ULLMANN", vol. 15, Ed. Urban, New York, 1980, p. 74.
4. NENIŢESCU, C. D. „Chimie Generală", Ed. Didactică şi Pedagogică Bucureşti, 1979, p. 545.
5. * * * Messen-Steuern-Regeln-Automatisierung Praxis, R.D.G., 13, nr. 1, ianuarie 1970, p. 11.
6. MANEA, G., Brevet R.S.R., nr. 79357, 1978.
7. POPA B., BĂTAGĂ, N., CĂZILĂ, A., „Motoare pentru autovehicule", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1982, p. 9—70.
8. SCHNEIDER, I. A., „Cinetica chimică", Ed. Pedagogică, Bucureşti, 1974, p. 147—150.
9. GRÜNWALD, B., „Teoria, calculul şi construcţia motoarelor pentru autovehicule rutiere", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980, p. 29, 162.
10. MARICAŞ, D., NEGRUŞ, E., „Combustibili, lubrifianţi şi materiale speciale pentru automobile", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977, p. 60—96.
11. CĂDARIU, I. „Chimie Fizică", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971, p. 157, 220.
12. KIRK — OTHMER: „Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 1, Ed. John Willey & Sons, New York, 1978, p. 835—846.
13. LEWIS, M, Spectrum, Anglia, 1983.
14. * * * Mat.. Plast. Elast., Milano, nr. 6, 1982, p. 357.

Intrat în redacţie: 5.X.1983

MARGARETA TOMESCU
ALEXANDRU ISAIC-MANIU
STELIANA CREȚU
GHEORGHE RĂCHIȚEANU

Aplicarea metodelor statistico-matematice în conducerea proceselor chimice

C.Z.: 519.2: 66.012

Se propune un studiu de optimizare a procesului de copolimerizare a sistemului stiren-acrilamidă-anhidridă maleică în vederea conducerii procesului cu cheltuieli materiale minime. În prima etapă se stabilește interdependența dintre gradul de conversie — variabilă rezultativă — și unii factori termodinamici și cinetici — variabile cauzele —, iar în a doua etapă, după stabilirea principalilor factori de influență, se stabilește regimul optim de copolimerizare prin utilizarea metodei programării experimentelor.

A study of optimization of the process of copolymerization of the system styrene-acrylamide-maleic anhydride is performed with a view to operate the process with minimum expenses. In the first step, the interdependence between the degree of conversion-a resultative variable — and some thermodynamic and kinetic factors- cause variables — is established, and in the second step, after determining the main factors of influence, the paper establishes the optimum regime of copolymerization by applying the method of experiments.

Изучена оптимизация процесса сополимеризации в системе стирол-акриламид-малеиновый ангидрид с целью ведения процесса с минимальными материальными затратами. На первый этап установлена зависимость между степенью конверсии — результирующая переменная — и некоторыми термодинамическими и кинетическими факторами — причинные переменные; во втором этапе, после определения главных влияющих факторов, определяется оптимальный режим сополимеризации применяя метод программирования экспериментов.

Ținînd seamă de importanța cercetărilor pentru dezvoltarea și diversificarea produselor industriei chimice, o atenție deosebită capătă aplicarea metodelor oferite de statistica matematică. Prin aplicarea unor metode de optimizare a proceselor tehnologice, inclusiv a metodelor de modelare a legăturilor dintre parametrii variabili ai procesului și rezultatul urmărit prin lucrările de cercetare, încă de la faza experimentală, se pot reduce simțitor unele consumuri de materiale și, implicit, cheltuielile aferente.

În industria chimică, tendința actuală o constituie completarea cercetărilor pe modele fizice cu cercetări pe modele matematice, care reproduc fenomenul cercetat cu ajutorul unor relații funcționale. Aceste modele, rezolvate în raport cu unii factori de care este influențată luarea deciziei, permit găsirea condițiilor optime de acționare într-un timp cu mult mai scurt și cu cheltuieli materiale mult mai reduse decît pe calea cercetărilor pe instalații cu dimensiuni reduse și, respectiv, pe calea intuirii soluțiilor cu caracter economic.

Dr. ing. MARGARETA TOMESCU, Institutul Politehnic — București.
Dr. ec. ALEXANDRU ISAIC-MANIU, dr. ing. STELIANA CREȚU, ec. GHEORGHE RĂCHIȚEANU Academia de Studii Economice — București.

Statistica oferă posibilitatea de a stabili un „interval de încredere", în care se află în mod sigur valoarea reală rezultată experimental. Informația crește astfel substanțial în valoare și va conduce la luarea unor decizii optime asupra conducerii procesului încă de la faza experimentală, aspect care va fi exemplificat în cele ce urmează.

I. Factorii de influență a procesului de copolimerizare a stirenului, acrilamidei și anhidridei maleice

Datorită proprietăților tensioactive bune, independent de *p*H-ul mediului în care acționează, agenții de suprafață neionici au găsit largi utilizări în industrie, ca detergenți, dispersanți, floculanți, spumanți, emulgatori, agenți de udare a fibrelor în procese din industria textilă etc. Din clasa agenților tensioactivi neionici se consideră că fac parte și unii copolimeri, ca, de exemplu, copolimerul acrilamidă—anhidridă maleică—stiren (AA—AM—S), parțial hidrolizat.

În lucrări de specialitate s-au examinat condițiile de sinteză a copolimerului, reactivitatea comonomerilor anhidridă maleică—acrilamidă, cît și structura chimică a copolimerului.

Procesul de copolimerizare a fost condus în soluție, în prezența unui inițiator radicalic, la diferite concentrații ale comonomerilor, în amestecul inițial.

Tabelul 1

VARIABILE ALE SISTEMULUI SUPUS COPOLIMERIZĂRII

Nr. crt.	Grad de conversie, Y %	Timp, X_1 min,	Concentrație inițiator X_2 %	Concentrație amestec monomeri X_3 mol/l	Raport molar AA—AM—S X_4
1	17,0	120	0,5	2,5	1
2	1,6	30	0,1	2,5	1
3	38,9	360	0,1	2,5	1
4	5,5	60	0,1	2,5	1
5	32,4	60	0,5	2,5	1
6	23,8	120	0,2	2,5	1
7	82,0	360	0,5	2,5	3
8	55,8	60	0,5	3,0	1
9	65,0	480	0,5	2,5	2
10	4,0	30	0,2	2,5	1
11	23,2	180	0,1	2,5	1
12	67,0	480	0,1	3,0	1
13	31,2	180	0,2	2,5	1
14	36,1	120	0,34	2,5	1
15	7,2	30	0,34	2,5	1
16	59,5	360	0,34	2,5	1
17	17,1	60	0,50	2,5	2
18	11,8	60	0,10	3,0	1
19	47,5	120	0,5	2,5	1
20	65,0	360	0,5	2,5	2
21	27,5	120	0,1	3,0	1
22	45,4	480	0,1	2,5	1
23	69,5	480	0,34	2,5	1
24	39,0	240	0,20	2,5	1
25	42,5	120	0,50	2,5	2
26	55,5	120	0,34	3,0	1
27	40,6	180	0,10	3,0	1
28	86,8	240	0,50	3,0	1
29	37,4	120	0,50	2,5	3
30	55,0	480	0,20	2,5	1
31	53,0	180	0,50	2,5	3
32	4,5	30	0,5	2,5	2
33	11,0	60	0,2	2,5	1
34	42,5	30	0,5	3,0	1
35	90,0	480	0,5	2,5	3
36	4,9	30	0,1	3,0	1
37	97,0	360	0,5	3,0	1
38	100,0	480	0,5	3,0	1
39	48,2	360	0,2	2,5	1
40	21,8	60	0,34	2,5	1
41	90,5	480	0,34	3,0	1
42	16,8	30	0,5	2,5	1
43	60,5	360	0,1	3,0	1
44	16,0	60	0,5	2,5	3
45	81,0	480	0,5	2,5	1
46	36,0	60	0,34	3,0	1
47	72,5	360	0,5	2,5	1
48	5,0	30	0,5	2,5	1
49	85,1	360	0,34	3,0	1
50	19,0	30	0,34	3,0	1
51	70,6	120	0,5	3,0	1
52	41,0	180	0,34	2,5	1
53	52,8	240	0,34	2,5	1
54	65,0	240	0,50	2,5	3
55	62,0	180	0,50	2,5	2
56	31,1	240	0,1	2,5	1
57	62,4	240	0,5	2,5	1
58	79,8	180	0,5	3,0	1
59	67,0	180	0,34	3,0	1
60	74,0	240	0,34	3,0	1

Pentru a se stabili influența diferiților factori asupra gradului de conversie, în reacția de copolimerizare a sistemului AA—AM—S, s-a efectuat o serie de sinteze și s-au analizat statistic rezultatele obținute în cele 60 de experimente selectate, incluzînd ca elemente principale: durata reacției, concentrația de inițiator, fracțiile molare ale comonomerilor în amestecul inițial, concentrația amestecului de comonomeri (mol/l).

Într-o primă etapă va fi stabilită dependența dintre gradul de conversie, considerat variabilă rezultativă, și factorii amintiți, considerați variabile cauzale, iar în cea de-a doua etapă, după stabilirea principalilor factori de influență, se va stabili regimul optim al procesului de copolimerizare. Cel de-al doilea aspect va fi abordat într-o notă viitoare.

Legătura dintre variabila rezultativă Y — gradul de conversie al reacției și celelalte variabile: X_1 — timpul de reacție, X_2 — concentrația inițiatorului, X_3 — concentrația amestecului de comonomeri (mol/l) și raportul molar în sistemul AA—AM—S, poate fi pus în evidență printr-un model liniar matriceal, de forma:

$$Y = \beta X + u \qquad (1)$$

unde:

$$Y = \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_{60} \end{pmatrix}$$

reprezintă vectorul coloană al variabilei rezultative,

$$X = \begin{pmatrix} 1 & x_{1,2} & x_{1,3} & x_{1,4} & x_{1,5} \\ 1 & x_{2,2} & x_{2,3} & x_{2,4} & x_{2,5} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdot & & & & \\ \cdot & & & & \\ \cdot & & & & \\ 1 & x_{60,2} & x_{60,3} & x_{60,4} & x_{60,5} \end{pmatrix}$$

reprezintă matricea valorilor variabilei factoriale, iar:

$$u = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ u_{60} \end{pmatrix}$$

este vectorul coloană al variabilei de perturbație u, care înglobează influența cumulată a tuturor celorlalți factori ce pot determina procesul de copolimerizare, dar care nu au fost incluși ca variabile distincte în modelul considerat.

În urma estimării parametrilor modelului, se obțin variabilele β sub forma unui vector coloană:

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} \hat{\beta}_1 \\ \hat{\beta}_2 \\ \hat{\beta}_3 \\ \hat{\beta}_4 \\ \hat{\beta}_5 \end{pmatrix}$$

caz în care modelul (1) va fi estimat prin valorile calculate, căpătînd forma:

$$\hat{Y} = X\hat{\beta} + \hat{e} \tag{2}$$

În (2) $\hat{e}$ reprezintă vectorul reziduurilor, care estimează valorile variabilei de perturbație u, ele putînd fi stabilite prin:

$$e_i = Y_i - \hat{\beta}_1 - \sum_{j=2}^{k} \hat{B}_j X_{ij} = \left(Y - X\hat{\beta}\right) \tag{3}$$

În tabelul 1, se prezintă valorile de observație pentru:

$$Y_i(i = \overline{1,60}), \quad X_{ij}(i = \overline{1,60}\ ; \quad j = \overline{2,4}).$$

Estimarea parametrilor β s-a efectuat prin metoda clasică a celor mai mici pătrate, care impune ca derivatele parțiale ale sumei erorilor Σe_i^2, în funcție de $\hat{\beta}$, să fie nule:

$$\frac{\delta}{\delta\beta} \sum e_i^2 = -2X'Y + 2X'X\hat{\beta} = 0$$

de unde, în final, se obține:

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'Y \tag{4}$$

X' fiind transpusa matricei X. Este evident că, pentru a se obține $\hat{\beta}$, trebuie să nu fie nul $(X'X)^{-1}$, condiție asigurată dacă rangul $(X'X) = k < n = 4 < 60$.

Valorile produsului $(X'X)$, în urma calculelor sînt:

$$(X'X)^{-1} = \begin{bmatrix} 2{,}8556 & -0{,}000155732 & -0{,}0621103 & -0{,}964474 & -0{,}159581232 \\ -0{,}000155732 & 0{,}000000695193 & 0{,}0000153073 & 0{,}00000224922 & -0{,}000000923 \\ -0{,}0621103 & 0{,}0000153073 & 0{,}854844 & -0{,}0393272 & -0{,}100069 \\ -0{,}964474 & 0{,}00000224921 & -0{,}0393272 & 0{,}343491 & 0{,}0462745 \\ -0{,}159591 & -0{,}000000923232 & -0{,}100069 & 0{,}0462745 & 0{,}0533819 \end{bmatrix}$$

Valorile vectorului estimatorilor $\hat{\beta}$, stabilite prin (4), rezultă:

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} -116{,}27000 \\ 0{,}13376 \\ 78{,}04940 \\ 41{,}9563 \\ -2{,}1815 \end{pmatrix}$$

și, deci, ecuația (1), estimată pe baza valorilor de observație, are forma:

$$\hat{Y} = -116{,}27 + 0{,}13376\,X_1 + 78{,}0494\,X_2 + 41{,}9563\,X_3 - 2{,}1815\,X_4$$

Vectorul estimatorilor $\hat{\beta}$ este funcție liniară a valorilor observate Y, ei fiind estimatori nedeplasați, cu dispersie minimă:

$$\mathrm{COV}\left(\hat{\beta}\right) = (X'X)^{-1}\sigma_k \tag{5}$$

ale cărei valori sînt următoarele:

$$COV = \begin{bmatrix} 281{,}456 & -0{,}01523493 & -6{,}12176 & -95{,}0612 & -15{,}7297 \\ -0{,}0153493 & 0{,}0000685201 & 0{,}00150873 & 0{,}000221689 & -0{,}0000909963 \\ -6{,}12176 & 0{,}000150873 & 84{,}2557 & -3{,}87619 & -9{,}86304 \\ -95{,}0612 & 0{,}000221689 & -3{,}87619 & 33{,}8554 & 4{,}56094 \\ -15{,}7297 & -0{,}0000909962 & -9{,}86304 & 4{,}56094 & 5{,}26147 \end{bmatrix}$$

Înainte de a se trece la efectuarea unor aprecieri asupra importanței variabilelor incluse în model, se cere validarea acestuia. Într-o primă etapă a acestui proces, se impune verificarea existenței autocorelației, a dependenței reciproce dintre variabilele de perturbație. Pentru aceasta, se stabilesc în prealabil estimatorii variabilei de perturbație u, sub forma diferențelor dintre valorile Y observate și cele calculate prin model, $\hat{Y}$:

$$\hat{e} = Y - X\hat{\beta} \tag{6}$$

Șirul valorilor erorilor e_i $(i = 1{,}60)$ se prezintă în tabelul 2.

Pe baza acestor valori, se poate stabili estimatorul $\hat{\sigma}_u^2$ al dispersiei variabilei de perturbație:

$$\hat{\sigma}_u^2 = \frac{\sum e_i^2}{n-k} = \frac{e'e}{n-k} \tag{7}$$

obținîndu-se, prin calcul:

$$\hat{\sigma}_u^2 = \frac{5420{,}95}{60-5} = 98{,}5627.$$

În cazul în care există dependența variabilelor de perturbație, se poate scrie un proces autoregresiv de forma:

$$u_t = \hat{\rho} \cdot u_{t-1} \tag{8}$$

care reprezintă o ecuație liniară cu diferențe, în care coeficienții $\hat{\rho}$ sînt constanți.

Coeficientul de autocorelație $\hat{\rho}$ se calculează astfel:

$$\hat{\rho} = \frac{\sum_{t=2}^{n} e_t \cdot e_{t-1}}{\sum_{t=2}^{n} e_{t-1}^2} = 0{,}02995586 \tag{9}$$

Testarea autocorelației se poate efectua și prin intermediul testului Durbin – Watson [1], respectiv:

$$DW = \frac{\sum_{t=2}^{n} (e_t - e_{t-1})^2}{\sum_{t=2}^{n} e_t^2} \tag{10}$$

Tabelul 2

ŞIRUL VALORILOR ERORILOR DE ESTIMARE e_i ($i = 1,60$).

Nr. crt.	e_i	Nr. crt.	e_i
1	—22,5151	31	9,82228
2	5,34309	32	—20,7952
3	—1,49767	33	2,92534
4	5,23026	34	5,9548
5	0,910536	35	6,69414
6	7,6997	36	—12,3351
7	14,7454	37	4,40424
8	3,33239	38	8,64702
9	—20,4874	39	—0,0028076
10	0,061652	40	2,79843
11	6,87902	41	—5,65912
12	—10,4273	42	—10,6767
13	7,07408	43	—0,876022
14	9,07279	44	—11,1265
15	7,78876	45	—6,66887
16	0,370281	46	—3,97972
17	—12,208	47	0,882385
18	—9,44787	48	—18,1136
19	7,9849	49	4,99213
20	—4,43611	50	—16,9669
21	—1,77351	51	10,1068
22	—11,0491	53	9,72154
24	6,84845	54	13,7967
25	5,1664	55	16,6408
26	7,49464	56	6,75339
27	3,30087	57	6,83365
28	10,2555	58	11,2811
29	2,24791	59	10,9690
30	—9,25407	60	9,9434

Valoarea calculată a testului $DW = 1,82833$ se compară cu limitele teoretice calculate, de pildă tabelele prezentate în [1], limite care sînt nişte variabile aleatoare stabilite pentru fiecare pereche de valori (n, k). În cazul de faţă, pentru un risc de decizie $\alpha = 5\%$, întrucît $DW = 1,828 > d_{\max}\ (60; 5; 5\%) = 1,77$, se poate afirma că este îndeplinită condiţia independenţei valorilor variabilei de perturbaţie, deci modelul estimat corespunde din acest punct de vedere.

Următorul pas în validarea modelului îl constituie verificarea semnificaţiei statistice a parametrilor modelului, deci trebuie să se stabilească dacă valorile coeficienţilor B au o semnificaţie reală sau nu. Ipoteza statistică de testat are forma:

$$H_0 : \beta_i = 0$$

cu alternativa:

$$H_1 : \beta_i \neq 0.$$

Verificarea se poate efectua cu ajutorul unui test Student de următoarea formă:

$$t_{\hat{\beta}_i} = \frac{\dfrac{\hat{\beta}_i - M(\hat{\beta}_i)}{\sqrt{D(\hat{\beta}_i)}}\sqrt{n-k}}{\sqrt{e'e/\sigma_u^2}} \tag{11}$$

unde: $M(\hat{\beta}_1)$ reprezintă media estimatorilor $\hat{\beta}_1$, $M(\hat{\beta}_1) = \beta_i$, iar dispersia estimatorilor $\hat{\beta}_i$ se stabileşte ca:

$$D(\hat{\beta}_i) = \sigma_u^2 \cdot \Delta_{ii} \tag{12}$$

Δ_{ii} fiind elementul „ii" al diagonalei principale din matricea $(X'X)^{-1}$. În funcţie de modalităţile de stabilire a diferitelor elemente componente, (11) devine:

$$t_{\hat{\beta}_i} = \frac{(\hat{\beta}_i - \beta_i)\sqrt{n-k}}{\sqrt{e'e}\cdot\sqrt{\Delta_{ii}}} \tag{13}$$

Aplicînd succesiv relaţia (13), pentru fiecare din cei cinci coeficienţi β estimaţi prin (4), pentru $\sqrt{n-k} = \sqrt{60-5}$, $\sqrt{e'e} = \sqrt{5420,95}$ şi elementele diagonale ale matricei $(X'X)^{-1}$: $\Delta_{11} = 2,8556$, $\Delta_{22} = 0,0533819$, $\Delta_{33} = 0,854844$, $\Delta_{44} = 0,343491$ şi $\Delta_{55} = 0,0533819$, se obţine:

$$t_{\hat{\beta}_1} = -7,04968 \qquad t_{\hat{\beta}_3} = 8,50295 \qquad t_{\hat{\beta}_5} = -0,951046$$

$$t_{\hat{\beta}_2} = 16,1592 \qquad t_{\hat{\beta}_4} = 7,21079$$

Valoarea lui β_1, care este termenul liber în ecuaţie şi are semnificaţie de calcul, interesează mai puţin decît coeficienţii de regresie însoţitori ai valorilor X. Comparînd valorile „t" calculate prin (13) cu echivalentele lor din tabele, se poate aprecia că numai $\hat{\beta}_5$, este nesemnificativ ca valoare (deci se acceptă ipoteza $H_0 : \hat{\beta}_5 = 0$), întrucît $t_{\hat{\beta}_5} < t_{\alpha;\,(n-k)}$.

Intervalul de încredere pentru valorile β necunoscute ale modelului de regresie teoretic se poate stabili astfel:

$$\hat{\beta}_i - t_{\alpha;(n-k)} \cdot \hat{\sigma}_u\sqrt{\Delta_{ii}} \leq \beta_i = \hat{\beta}_i + t_{\alpha;(n-k)} \cdot \hat{\sigma}_u\sqrt{\Delta_{ii}} \tag{14}$$

Intervalul (14) dă zona probabilă de plasare a valorilor β adevărate, dar necunoscute.

Astfel, pentru $\hat{\beta}_2 = 0,13376$, $\sigma_u = 9,927$ şi $t_{0,05;\,55} = 1,999$ intervalul rezultă:

$$0,13376 - 1,99 \cdot 9,827\sqrt{0,000000695193} \leq \beta_2 \leq 0,13376 + 1,99 \cdot 9,927 \cdot \sqrt{0,000000695193}$$

deci:

$$\beta_2 \in (0,1173;\ 0,1502).$$

Similar se pot stabili intervalele probabile de variaţie pentru toţi coeficienţii β_i ai modelului, cu excepţia lui $\hat{\beta}_5$, a cărui valoare este nesemnificativă.

Validarea modelului se poate efectua şi în ansamblu, dacă prin intermediul analizei dispersionale se descompune împrăştierea totală a valorilor (Y_i) de la media acestora $(\overline{Y})$, în împrăştierea explicată pe baza modelului stabilit prin intermediul datelor de observaţie

Tabelul 3

SCHEMA ANALIZEI DISPERSIONALE

Sursa împrăştierii	Suma pătratelor abaterilor	Numărul gradelor de libertate	Dispersia	Testul F
Explicată prin model	$\sum(\hat{Y}-\overline{Y})^2 = 38306{,}8$	$(k-1)=4$	$\sigma_m^2 = \frac{\sum(\hat{Y}-\overline{Y})^2}{k-1} = 38306{,}8$	$F_c = \frac{\sigma_m^2}{\sigma_r^2} = \frac{38306{,}8}{98,54} = 388{,}7$
Neexplicată (reziduală)	$\sum(Y-\hat{Y})^2 = 5420{,}95$	$(n-k)=55$	$\sigma_r^2 = \frac{\sum(Y-\hat{Y})^2}{n-k} = 98{,}54$	$F_c = 1$
Totală	$\sum(Y-\overline{Y})^2 = 43727{,}7$	$(n-1)=59$	$\sigma_T^2 = \frac{\sum(Y-\overline{Y})^2}{n-1} = 741{,}12$	x

şi împrăştierea rămasă neexplicată, deci cauzată de alţi factori care nu au fost incluşi în model. Schema analizei şi rezultatele calculului sînt date în tabelul 3.

Deoarece $F_{calculat} = 388{,}7$ depăşeşte echivalentul tabelar [4] pentru $\alpha = 0{,}05$; $k-1=4$; $n-k=55$, se poate aprecia că modelul este valid în ansamblul său, explicînd cea mai mare parte din variaţia variabilei Y, pe baza factorilor reţinuţi ca fiind esenţiali. O aceeaşi informaţie, de confirmare a capacităţii modelului, o aduce testul de determinaţie, indicator care măsoară cît din variaţia variabilei rezultative este explicată prin model. Testul presupune calcularea mărimii:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum e_i^2}{\sum(Y-\overline{Y})^2} = 1 - \frac{\sum(Y-\hat{Y})^2}{\sum(Y-\overline{Y})^2} \qquad (15)$$

care conduce la valoarea $R^2 = 96{,}58\%$, putîndu-se, deci, aprecia că modelul oferă satisfacţie din punctul de vedere al descrierii procesului de conversie. Sporul de fidelitate obţinut prin descrierea procesului utilizînd şi variabila x_4 este nesemnificativ, în schimb se obţine o complicaţie a modelului. Rezultă, deci, că modelul în forma sa finală este descris prin ecuaţia:

$$\hat{Y} = \hat{\beta}_1 + \hat{\beta}_2 X_1 + \hat{\beta}_3 X_2 + \hat{\beta}_4 X_3 \qquad (16)$$

Erorile de estimaţie, stabilite prin relaţia (5), se prezintă în tabelul 4, suma totală a erorilor fiind:

$$\sum_{1}^{60} e_i = e'e = 5510{,}1$$

dispersia fiind în acest caz egală cu:

$$\sigma_u^2 = 98{,}4$$

Tabelul 4

ERORI DE ESTIMAŢIE CONFORM RELAŢIEI (6)

Nr. crt.	$\hat{Y}_i$	e_i	Nr. crt.	$\hat{Y}_i$	e_i
1	38,8538	—20,8538	31	45,8771	7,1229
2	—3,7653	5,36529	32	25,8187	—21,3187
3	40,3632	—1,46323	33	7,6424	3,3576
4	0,2464	5,2536	34	47,7424	—5,2424
5	29,8304	2,5696	35	85,9940	4,0060
6	15,6658	8,13424	36	18,1584	—13,2584
7	69,9472	12,0528	37	91,8709	5,1291
8	51,7541	4,04589	38	107,9180	—7,9177
9	85,9940	—20,994	39	47,7592	0,4408
10	3,6307	0,3693	40	17,9968	3,8032
11	16,2931	6,9069	41	96,0841	—5,58407
12	78,3337	—11,3337	42	25,8187	—9,0187
13	23,6891	7,109	43	62,2869	—1,7869
14	26,0202	10,0798	44	29,8304	—13,8304
15	13,9851	—6,7851	45	85,9940	—4,9940
16	58,1136	1,3864	46	39,9205	—3,9205
17	29,8304	—12,7304	47	69,9472	2,5530
18	22,1701	—10,3701	48	25,8187	—20,8187
19	37,8538	9,6462	49	80,0373	5,0627
20	69,9472	—4,9472	50	35,9088	—16,9088
21	30,1935	—2,6935	51	59,7775	10,8225
22	56,4100	—11,0100	52	34,0435	6,9565
23	74,1604	—4,6604	53	42,0669	10,7331
24	31,7125	7,2875	54	53,9005	11,0995
25	37,8538	4,6462	55	45,8771	16,1229
26	47,9439	7,5561	56	24,3165	6,7835
27	38,2168	2,3832	57	53,3005	8,4995
28	75,8242	10,9758	58	67,8008	11,9992
29	37,8538	—0,4538	59	55,9672	11,0328
30	63,8060	—8,8060	60	63,9906	11,0094

Tabelul 5

SCHEMA ANALIZEI DISPERSIONALE

Sursa împrăştierii	Suma pătratelor abaterilor	Numărul gradelor de libertate	Dispersia	Testul F
Explicată prin model	$\sum(\hat{Y}-\overline{Y})^2$	$(k-1)=3$	$\sigma_m^2=\frac{\sum(\hat{Y}-\overline{Y})^2}{k-1}=12739{,}2$	$\sigma_m^2/\sigma_r^2=129{,}5$
Neexplicată (reziduală)	$\sum(Y-\hat{Y})^2$	$(n-k)=56$	$\sigma_r^2=\frac{\sum(Y-\hat{Y})^2}{n-k}=98{,}3$	1
Totală	$\sum(Y-\hat{Y})^2$	$(n-1)=59$	$\sigma_T^2=\frac{\sum(Y-\overline{Y})^2}{n-1}=741{,}14$	*

Înlocuind valorile parametrilor estimaţi în relaţia (16), se obţine:

$$\hat{Y} = -124{,}79 + 0{,}134\,X_1 + 73{,}96\,X_2 + 43{,}85\,X_3$$

Se repetă principalele operaţii de validare a modelului. Astfel, coeficientul de autocorelaţie (8) prezintă o valoare mică ($\rho = 0{,}0236$), fapt ce atestă lipsa corelaţiei între variabilele factoriale, informaţie întărită şi prin valoarea obţinută pentru testul Durbin — Watston (10), egal cu $DW = 1{,}855$ şi care depăşeşte echivalentul tabelar.

Toţi parametrii $\hat{\beta}$ estimaţi prezintă valori semnificativ diferite de zero, ipoteză verificată prin statistica testului t, dată prin relaţia (13) şi care a condus la următoarele valori:

$$t_{\hat{\beta}_1} = -\ 8{,}16$$
$$t_{\hat{\beta}_2} = \ 16{,}17$$
$$t_{\hat{\beta}_3} = \ 9{,}13$$
$$t_{\hat{\beta}_4} = \ 8{,}03$$

Toate valorile t calculate, depăşind echivalente tabelare, indică existenţa unor parametri cu valori semnificative în cadrul modelului, fapt atestat şi prin valoarea ridicată a coeficientului de determinaţie (15), $R^2 = 0{,}874$.

Validarea modelului în ansamblul său este realizată prin analiza dispersională (pentru prima variantă a modelului — tabelul 3), a cărei desfăşurare se prezintă în tabelul 5.

Concluzii

Valoarea calculată $F = 129{,}5$ depăşeşte minima tabelară, respectiv $F_{0{,}05;3;56}$. Se poate trage concluzia că modelul corespunde din punctul de vedere al capacităţii de reflectare a procesului de copolimerizare a sistemului acrilamidă—anhidridă maleică—stiren

În altă notă se va prezenta modul în care, avînd modelul fixat şi variabilele semnificative identificate, s-a procedat la optimizarea procesului de copolimerizare a sistemului format din anhidridă maleică—acrilamidă—stiren, utilizînd în acest scop metoda programării experimentelor.

Simboluri utilizate

$[Y]$ — vectorul coloană al variabilei rezultative,

$[X]$ — matricea valorilor variabilei factoriale,

$[u]$ — vector coloană al variabilei de perturbaţie.

$[e]$ — estimator al variabilei de perturbaţie.

$[\hat{Y}]$ — estimator al variabilei rezultative Y.

$[\hat{\beta}]$ — coeficient de regresie, parametru în modelul de regresie.

$[\hat{Y}] = [X\beta] + [\hat{e}]$ — modelul ecuaţiei de regresie de tip liniar

H — ipoteza statistică de verificat

$M(\beta)$ — media parametrului β.

$D(\beta)$ — dispersia parametrului β

Δ_{ii} — elementele diagonalei principale ii din matricea $(X'X)^{-1}$

R^2 — coeficientul de determinaţie al modelului

σ_u^2 — dispersia variabilei de perturbaţie

$F_\alpha; f_1; f_2$ — valoarea tabelară a funcţiei Fischer-Snedecor

$t_{\alpha:f}$ valoarea tabelară a funcţiei Student.

Bibliografie

1. MOINEAGU, C., NEGURĂ, I., şi URSEANU, V., „Statistica", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1976.
2. GLÜCK, A., „Metode matematice în industria chimică", Ed. Tehnică. Bucureşti, 1971.
3. MIHAIL, R., „Introducere în strategia experimentării cu aplicaţii în tehnologia chimică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1976.
4. CEAUŞESCU, D., „Tratarea statistică a datelor chimico-analitice". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1973.
5. CRAIU, V., „Verificarea ipotezelor statistice". Ed. Didactică şi Pedagogică Bucureşti, 1972.

Intrat în redacţie: 5.X.1983

DUMITRU DOBRINESCU
ADRIAN NICA

Dimensionarea schimbătoarelor de căldură cu optimizarea şicanelor din manta

C.Z.: 621.565.94

Se elaborează şi se exemplifică o metodă de stabilire a valorilor optime, din punct de vedere economic, ale distanţei dintre şicane şi ale înălţimii şicanelor. Metoda se referă la schimbătoarele de căldură cu fascicul tubular în manta, în care nu au loc transformări de fază, mantaua fiind prevăzută cu şicane transversale segment de cerc. Se iau în considerare atît cheltuielile cu amortizarea schimbătorului, cît şi cheltuielile cu exploatarea sa, respectiv, cu energia consumată pentru pomparea fluidelor.

A calculation method for the optimum economical values of the distance between baffles and of their hights is developped and exemplified. The procedure refers to the tubular heat exchangers without phase transformation, the shell beeing fitted with transversal circular segment baffles. It takes into account both the amortization expenses and exploitation ones, respectively, and the energy expenses for fluids pumping.

Разработан метод определения оптимальных с экономической точки зрения величин расстояния между перегородками и высоты перегородок. Приводится пример применения метода который относится к теплообменниками с трубчатым пучком в корпусе, в которых не происходят переходы фаз; в корпусе находятся поперечные перегородки — сегмент окружности. Учитываются как затраты на амортизацию теплообменника, так и затраты на его эксплуатацию, т.е. на энергию, расходуемую для нагнетания флюидов.

În cadrul acestei lucrări se propune o metodică de stabilire a valorii optime, din punct de vedere economic, a distanţei dintre şicane (x), respectiv a valorii optime a înălţimii şicanelor (h), pentru schimbătoarele de căldură cu fascicul tubular în manta, în care nu au loc transformări de fază. Metodica propusă se aplică concret pe un schimbător de căldură, prevăzut în manta cu şicane transversale segment de cerc, şi are drept scop o dimensionare tehnologică optimă, pentru care cheltuielile totale, compuse din cheltuielile cu amortizarea şi cele cu exploatarea, să fie minime. Cu toate că în literatură există numeroase studii referitoare la optimizarea schimbătoarelor de căldură [5, 6], nu se cunoaşte un studiu referitor la optimizarea şicanelor. Se cunosc numai unele recomandări practice, cu limite foarte largi, cum sînt: distanţa relativă dintre şicane $x/D = 0{,}2 \div 1$ şi înălţimea relativă a şicanelor $h/D = 0{,}65 \div 0{,}8$ [2, 3]. În figura 1 este redată schiţa de principiu a schimbătorului de căldură, în care apar mărimile geometrice caracteristice.

Odată cu creşterea distanţei dintre şicane, din cauza scăderii vitezei fluidului din manta, coeficientul de convecţie exterior şi coeficientul global de transfer de căldură scad, deci creşte aria de transfer de căldură necesară, respectiv cresc lungimea tuburilor (pentru un tip de fascicul admis) şi costul schimbătorului. Crescînd lungimea tuburilor, creşte şi căderea de presiune a fluidului interior. Căderea de presiune a fluidului din manta scade cu creşterea distanţei dintre şicane, deoarece influenţa mai mare asupra lui Δp_e o are viteza fluidului, care scade. Variind căderile de presiune, variază şi costul energiei consumate pentru pomparea fluidelor prin schimbător. Cum prin creşterea distanţei dintre şicane rezultă atît avantaje, cît şi dezavantaje, din punct de vedere economic, trebuie să existe o valoare optimă a lui x, la care cheltuielile totale să prezinte o valoare minimă. Odată cu creşterea înălţimii relative a şicanelor,

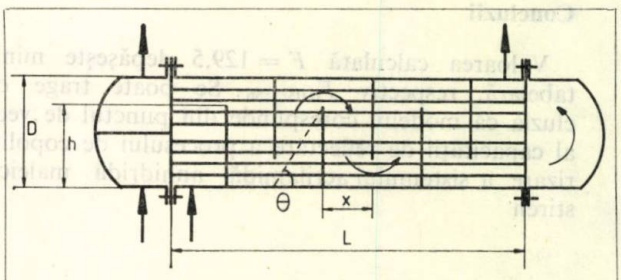


Fig. 1. Schiţă de principiu a schimbătorului de căldură

Dr. ing. DUMITRU DOBRINESCU şi ing. ADRIAN NICA, Institutul de Petrol şi Gaze-Ploieşti. Facultatea de Tehnologia şi Chimizarea Petrolului şi Gazelor

din cauza creşterii lungimii drumului parcurs de fluidul din manta, transversal pe tuburi, coeficientul de convecţie exterior şi coeficientul global de transfer cresc, deci scad corespunzător aria de transfer necesară, lungimea tuburilor şi costul schimbătorului. Scăzînd lungimea tuburilor, scade şi căderea de presiune a fluidului interior. În schimb, din cauza creşterii lungimii drumului parcurs şi a turbulenţei, căderea de presiune a fluidului din manta creşte atunci cînd creşte înălţimea şicanelor. Variind căderile de presiune, variază şi costul energiei consumate pentru pomparea fluidelor. Cum prin creşterea înălţimii relative a şicanelor rezultă atît avantaje, cît şi dezavantaje, din punct de vedere economic, ar trebui să existe o valoare optimă a raportului h/D, la care cheltuielile totale să prezinte o valoare minimă.

În continuare se prezintă stabilirea modelului matematic pentru optimizarea şicanelor şi aplicarea acestuia în cazul concret al unui schimbător de căldură.

1. Stabilirea modelului matematic

În cazul concret al dimensionării unui schimbător de căldură, pe baza datelor de proiectare, se admit şi se calculează iniţial următoarele valori: fluxul termic schimbat, numărul de pasuri în tuburi, diferenţa medie de temperatură, geometria fasciculului tubular, cu excepţia lungimii tuburilor L, astfel încît viteza fluidului din tuburi să fie în limitele recomandate (pentru lichide 0,8÷1,4 m/s), coeficientul de convecţie interior şi suma rezistenţelor termice pentru fluidul interior, peretele tubului şi depunerile interioare şi exterioare, exprimată pe unitatea de arie exterioară (R) (tabelul 1).

În continuare se prezintă diversele relaţii de calcul cunoscute [2, 3], necesare pentru stabilirea modelului matematic de optimizare a şicanelor.

Secţiunea de curgere pentru care se calculează viteza fluidului din manta:

$$S = x(s - d_e)\frac{D}{s} \tag{1}$$

Viteza fluidului din manta:

$$w = \frac{m}{\rho S} \tag{2}$$

Relaţia pentru calcularea lui α_e, în care intervin atît distanţa dintre şicane (indirect şi prin w), cît şi înălţimea şicanelor.

$$\alpha_e = \frac{\lambda}{d_e}\left(0{,}283 - \frac{4{,}2467}{\operatorname{arc\,tg}\dfrac{h}{x}}\right)\left(1 + 0{,}1\,\frac{s}{d_e}\right)\left(\frac{d_e w \rho}{\mu}\right)^{0{,}6}\left(\frac{c\mu}{\lambda}\right)^{0{,}4} \tag{3}$$

Această relaţie se aplică pentru unghiuri de curgere a fluidului peste fascicul:

$$\theta = \operatorname{arc\,tg}\frac{h}{x} = 40 \div 80° \tag{4}$$

Tabelul 1

PARAMETRII CONSTRUCTIV-FUNCŢIONALI AI SCHIMBĂTORULUI DE CĂLDURĂ ANALIZAT

a. Date de proiectare

Spaţiul de curgere	Tuburi	Manta
Natura fluidului	ţiţei d_{15}^{15} = 0,868	petrol d_{15}^{15} = 0,786
Temperatură intrare, °C	103	180
Temperatură ieşire, °C	118	140
Debit masic, m, kg/h	$5 \cdot 10^5$	$1{,}63 \cdot 10^5$
Densitate, ρ, kg/m³	820	660
Căldură specifică, c, kJ/kg °C	2,239	2,602
Conductivitate termică, λ, W/m °C	0,1270	0,1364
Viscozitate dinamică, μ, kg/ms	$18 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$

b. Valori admise şi calculate iniţial

Fluxul termic schimbat	$Q = 4{,}728 \cdot 10^6$ W
Număr de pasuri în tuburi	$N_p = 2$
Diferenţa medie de temperatură	$\Delta t = 46{,}2$ °C
Diametru interior manta	$D = 1{,}1$ m
Număr total de tuburi	$n = 900$
Diametru exterior tuburi	$d_e = 25$ mm
Diametru interior tuburi	$d_i = 20$ mm
Pas tuburi (aşezare triunghi)	$s = 32$ mm
Viteza în tuburi	$w = 1{,}198$ m/s
Coeficient de convecţie interior	$\alpha_i = 988$ W/m² °C
Suma rezistenţelor termice, exclusiv $1/\alpha_e$	$R = 0{,}003199$ m² °C/W

c. Valori admise şi calculate în final

Înălţime şicane	$h = 0{,}77$ m
Distanţa dintre şicane	$x = 0{,}5$ m
Viteză în manta	$w = 0{,}5702$ m/s
Coeficient de convecţie exterior	$\alpha_e = 1286$ W/m² °C
Coeficient global de transfer	$k_e = 251{,}47$ W/m² °C
Arie de transfer	$A_e = 406{,}96(424{,}14)$ m²
Lungime tuburi	$L = 5{,}757$ (6) m
Cădere de presiune în tuburi	$\Delta p_t = 0{,}19579(0{,}20207)$ bar
Cădere de presiune în manta	$\Delta p_e = 0{,}15456(0{,}16108)$ bar
Supradimensionare aparat	4,22%

Coeficientul global de transfer de căldură:

$$k_e = \frac{1}{R + \dfrac{1}{\alpha_e}} \tag{5}$$

Aria de transfer de căldură necesară:

$$A_e = \frac{Q}{k_e \cdot \Delta t} \tag{6}$$

Lungimea necesară a tuburilor:

$$L = \frac{A_e}{n \cdot \pi \cdot d_e} \tag{7}$$

Căderea de presiune pentru fluidul din tuburi:

$$\Delta p_i = N_p \frac{\rho w^2}{2} \left(\frac{0{,}4205}{Re^{0{,}243}} \cdot \frac{L}{d_i} + 4 \right) \tag{8}$$

Această relaţie se aplică în cazurile în care:

$$\mathrm{Re} = \frac{d_i w \rho}{\mu} = 10^3 \div 10^5$$

Căderea de presiune pentru fluidul din manta (intervin atît x, cît şi h):

$$\Delta p_e = \frac{0{,}736 + \dfrac{0{,}352}{\left(\dfrac{s}{d_e} - 1\right)^{1{,}08}}}{\left(\dfrac{d_e w \rho}{\mu}\right)^{0{,}15}} \cdot \frac{\rho w^2}{2} \cdot \frac{L}{x} \cdot \frac{2h}{\sqrt{3} \cdot s} \tag{9}$$

Puterea totală consumată pentru pomparea fluidelor (η este randamentul global al pompelor):

$$P = \frac{\Delta p_i \cdot m_i}{\rho_i \cdot \eta} + \frac{\Delta p_e \cdot m_e}{\rho_e \cdot \eta} \tag{10}$$

Toate relaţiile anterioare sînt omogene din punct de vedere dimensional.

Cheltuielile anuale cu exploatarea (cu consumul de energie electrică pentru pomparea fluidelor) se calculează cu expresia:

$$C_E = P \cdot \tau \cdot e \tag{11}$$

în care τ reprezintă timpul de funcţionare a schimbătorului, h/an, iar e — costul specific al energiei electrice, lei/kWh.

Cheltuielile anuale cu amortizarea se exprimă prin relaţia [1, 8]:

$$C_A = (1 + r) \cdot R_a \cdot V_r \left(\frac{A_e}{A_{er}} \right)^n \tag{12}$$

în care r — reprezintă cota corespunzătoare întreţinerii şi reparaţiilor; R_a — rata anuală a amortizării an^{-1}; V_r — valoarea instalată, lei, a unui schimbător de căldură de referinţă, cu aria de transfer A_{er}, m^2; iar n — un exponent caracteristic, bazat pe variaţia costurilor schimbătoarelor de căldură cu aria de transfer.

Cheltuielile anuale totale vor fi, deci (lei/an):

$$C = C_A + C_E \tag{13}$$

În cele ce urmează se preferă să se lucreze cu cheltuielile anuale relative, raportate la costul specific al energiei electrice:

$$\frac{C}{e} = \frac{C_A}{e} + \frac{C_E}{e} = \frac{(1 + r) \cdot R_a}{e} \cdot \frac{V_r}{A_{er}^n} \cdot A_e^n + P \cdot \tau \tag{14}$$

(termenii acestei relaţii au dimensiunile kWh/an).

Utilizîndu-se notaţia:

$$B = \frac{(1 + r) \cdot R_a}{e} \cdot \frac{V_r}{A_{er}^n} \tag{15}$$

relaţia anterioară (14) devine:

$$\frac{C}{e} = B \cdot A_e^n + P \cdot \tau \tag{16}$$

Pe baza tuturor relaţiilor anterioare, cunoscîndu-se datele de proiectare a schimbătorului şi valorile admise şi calculate iniţial şi luîndu-se valori practice pentru η, τ, e, r, R_a, V_r, A_{er} şi n, se poate ajunge la o funcţie de tipul:

$$C \text{ sau } \frac{C}{e} = f(x, h)$$

a cărei minimizare duce la optimizarea, din punct de vedere economic, a şicanelor transversale din manta.

În continuare se va reda concret această funcţie pentru schimbătorul de căldură analizat, ale cărui date sînt prezentate în tabelul 1. S-au admis în plus $\eta = 0{,}8$ şi $\tau = 8\,000$ h/an. Pe baza mai multor date practice şi din literatură, s-a admis $n = 0{,}7$ şi s-au stabilit valorile—limită ale parametrului B, care sînt 2 500 şi 4 500, corespunzătoare unităţilor de măsură utilizate.

Modelul matematic stabilit pentru schimbătorul de căldură analizat, în cazul în care $B = 2\,500$, este următorul:

$$\frac{C}{e} = 28238 + 1536{,}5 \frac{h}{x^{2{,}85}} + \frac{9582 \cdot x^{0{,}6}}{1{,}7417 - \dfrac{26{,}136}{\operatorname{arc\,tg} \dfrac{h}{x}}} + \frac{726{,}54 \cdot h}{x^{2{,}25} \left(1{,}7417 - \dfrac{26{,}136}{\operatorname{arc\,tg} \dfrac{h}{x}}\right)} + \left(2{,}3402 \cdot 10^7 + \frac{1{,}1066 \cdot 10^7 \cdot x^{0{,}6}}{1{,}7417 - \dfrac{26{,}136}{\operatorname{arc\,tg} \dfrac{h}{x}}} \right)^{0{,}7} \tag{17}$$

În cazul în care $B = 4\,500$, ultimul termen din relaţie se înmulţeşte cu 1,8.

2. Aplicarea modelului matematic

Pe baza modelului matematic stabilit, pentru schimbătorul de căldură analizat, luîndu-se pentru distanţa relativă dintre şicane valori $x/D = 0{,}25 \div 0{,}70$ şi pentru înălţimea relativă a şicanelor valori $h/D =$

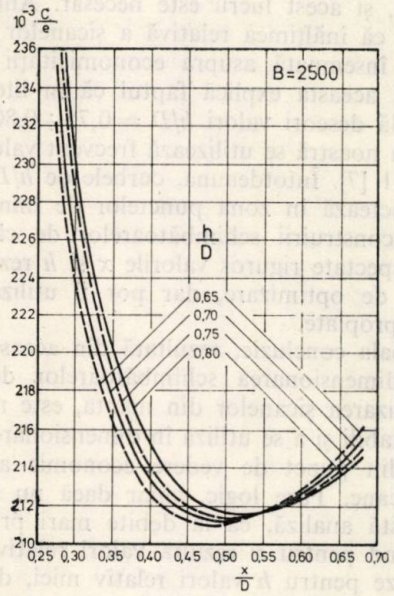


Fig. 2. Variaţia cheltuielilor anuale totale relative pentru $B = 2\,500$.

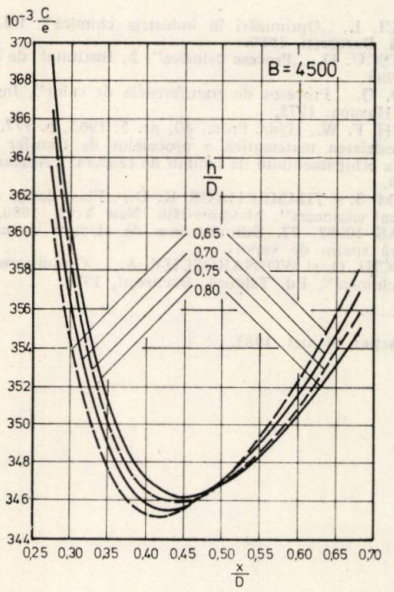


Fig. 3. Variaţia cheltuielilor anuale totale relative pentru $B = 4\,500$.

$= 0{,}65 \div 0{,}80$, în figurile 2 şi 3, pentru $B = 2\,500$ şi, respectiv, $B = 4\,500$, s-au reprezentat grafic variaţiile cheltuielilor anuale totale relative C/e.

Din aceste grafice se constată următoarele:

— este evident faptul că pentru distanţa relativă dintre şicane există valori optime din punct de vedere economic (pentru cazul analizat, valori între 0,4 şi 0,5);

— influenţa înălţimii relative a şicanelor, pentru valori utilizate practic, asupra economicităţii schimbătorului de căldură este relativ redusă;

— la valori mici ale lui x/D sînt de preferat valorile mai mici ale lui h/D, iar la valori mari ale lui x/D sînt de preferat valorile mai mari ale lui h/D.

În tabelul 2 sînt prezentate detalii asupra valorilor optime ale distanţei dintre şicane, pentru cele două valori ale lui B şi pentru cele patru valori ale înălţimii relative a şicanelor, utilizate.

Din acest tabel se constată următoarele:

Tabelul 2

VALORILE OPTIME ALE DISTANŢEI DINTRE ŞICANE

h/D	0,65	0,70	0,75	0,80
h, m	0,715	0,770	0,825	0,880
		$B = 2500$		
N_s	10	10	10	10
x, m	0,54545	0,54545	0,54545	0,54545
x/D	0,49587	0,49587	0,49587	0,49587
θ,°	52,7	54,7	56,5	58,2
w, m/s	0,52269	0,52269	0,52269	0,52269
C/e	211110	211233	211446	211727
		$B = 4500$		
Ns	12	12	11	11
x, m	0,46154	0,46154	0,5	0,5
x/D	0,41958	0,41958	0,45455	0,45455
θ, °	57,2	59,1	58,8	60,4
w, m/s	0,61771	0,61771	0,57020	0,57020
C/e	345149	345540	345926	346240

— pentru schimbătorul de căldură analizat, prin creşterea lui h/D de la 0,65 pînă la 0,80, cheltuielile anuale totale relative cresc cu numai 0,292% în cazul $B = 2\,500$ şi cu 0,316%, în cazul $B = 4\,500$;

— distanţa relativă optimă dintre şicane este mai mică pentru $B = 4\,500$, decît pentru $B = 2\,500$, sau, corespunzător, numărul de şicane necesar este mai mare pentru $B = 4\,500$, decît pentru $B = 2\,500$ (numărul de şicane s-a admis corespunzător lui $L = 6$ m);

— viteza caracteristică optimă a fluidului din manta este de ordinul a $0{,}52 \div 0{,}62$ m/s, iar unghiul de curgere a fluidului peste tuburi are valori $\theta = 52 \div 61°$.

În urma acestor calcule de optimizare, pentru completarea dimensionării schimbătorului de căldură analizat, s-au admis valoarea practică a înălţimii relative a şicanelor $h/D = 0{,}7$ şi valoarea medie a distanţei dintre şicane $x = 0{,}5$ m (un număr de 11 şicane pentru $L = 6$ m). Tabelul 1 a fost completat cu valorile admise şi calculate în final (α_e, k_e, A_e, L, Δp_i, Δp_e). Luîndu-se o lungime tipizată a tuburilor $L = 6$ m, s-au recalculat aria de transfer de căldură (supradimensionare 4,22%) şi căderile de presiune pentru cele două fluide. Se constată că atît supradimensionarea aparatului, cît şi căderile de presiune ale fluidelor au valori acceptabile [2, 3].

3. Concluzii

Modelul matematic stabilit se referă la cazul concret al schimbătorului analizat. Pentru alte cazuri, în relaţie se schimbă valorile coeficienţilor numerici, care se stabilesc prin relaţiile prezentate, în funcţie de datele admise şi calculate iniţial. Modelul stabilit, într-o formă generală, a fost programat pentru rezolvarea sa pe calculator. Fără a se stabili modelul matematic final, problema de optimizare poate fi rezolvată prin aplicarea succesivă a relaţiilor de bază şi prezentarea tabelară a rezultatelor obţinute, pentru diverse valori ale lui x/D şi, eventual, ale lui h/D.

În analiza efectuată au fost utilizate pentru calcularea lui α_e şi Δp_e relaţii în care intervin atît x, cît şi h. Majoritatea relaţiilor clasice utilizate în acest scop nu conţin, însă, înălţimea şicanelor.

Rezultatele calculelor de optimizare (în special, în cazul stabilirii valorii optime a lui x) variază într-o anumită măsură, în funcţie de relaţiile utilizate pentru calcularea lui α_e şi Δp_e , în funcţie de valorile admise pentru parametrii economici, care diferă de la o ţară la alta şi chiar de la un an la altul, şi în funcţie, în primul rînd, de parametrii funcţionali ai schimbătorului, principal fiind debitul de fluid din manta. Pentru un debit dublu de fluid prin manta, la schimbătorul, analizat, punctele de minimum se plasează la $x/D = 0{,}78 \div 0{,}91$, vitezele corespunzătoare avînd valori $w = 0{,}57 \div 0{,}67$ m/s.

Valoarea distanţei relative dintre şicane nu poate fi recomandată în limite înguste pentru dimensionarea schimbătoarelor de căldură. Mai caracteristică este viteza de curgere prin manta, care, pentru lichide, poate fi admisă, fără a se efectua calcule de optimizare, ca avînd o valoare de ordinul a $0{,}5 \div 0{,}6$ m/s.

Pentru distanţa dintre şicane se poate stabili întotdeauna valoarea optimă din punct de vedere economic, şi acest lucru este necesar. Anterior, s-a constatat că înălţimea relativă a şicanelor nu are o influenţă însemnată asupra economicităţii schimbătorului şi aceasta explică faptul că în literatură se recomandă deseori valori $h/D = 0{,}75 \div 0{,}80$ [3, 4] şi că în ţara noastră se utilizează frecvent valori $h/D = 0{,}68 \div 0{,}71$ [7]. Întotdeauna, curbele de h/D constant se intersectează în zona punctelor de minimum. În practica construirii schimbătoarelor de căldură nu pot fi respectate riguros valorile x şi h rezultate din calculele de optimizare, dar por fi utilizate valori relativ apropiate.

Principala concluzie, rezultată din această analiză privind dimensionarea schimbătoarelor de căldură cu optimizarea şicanelor din manta, este necesitatea de a se stabili şi a se utiliza în dimensionare valoarea optimă din punct de vedere economic a distanţei dintre şicane. Pare logic, chiar dacă nu a rezultat din această analiză, ca la debite mari prin manta, atunci cînd pentru x rezultă valori relativ mari, să se utilizeze pentru h valori relativ mici, deci şicane cu ferestre mai mari.

Bibliografie

1. CURIEVICI, I., „Optimizări în industria chimică", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.
2. DOBRINESCU, D., „Procese calorice", 2, Institutul de Petrol şi Gaze Ploieşti, 1983
3. KERN, D. Q., „Procesos de transferencia de calor", Instituto cubano del libro, Havana, 1975.
4. LOHRISCH, F. W., Hydr. Proc., 40, nr. 5, 1963, p. 177.
5. * * *, „Modelarea matematică a proceselor de transfer de căldură şi optimizarea echipamentului de schimb de căldură", Academia de Ştiinţe, Kiev, 1979.
6. PETERS, M. S. şi TIMMERHAUS, K. D., „Plant design and economics for chemical engineers", McGraw-Hill, New York, 1980.
7. * * * STAS 10988—77. Schimbătoare de căldură cu manta, cu cap mobil, fără spaţiu de vapori.
8. SMIGELSCHI, O. şi WOINAROSCHY, A., „Optimizarea proceselor în industria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.

Intrat în redacţie: 14 .oct. 1983.

brevete

PROCEDEU DE EXTRAGERE A NICHELULUI ŞI ALUMINIULUI DIN CATALIZATORI UZAŢI

BREVET R.S.R. nr. 83031

Invenţia se referă la un procedeu de extragere a nichelului şi aluminiului din catalizatori uzaţi, proveniţi din procesele de cracare catalitică, sinteză organică etc. sau din catalizatori de nichel pe suport de oxizi metalici, de regulă de aluminiu, magneziu etc.

Procedeul, conform invenţiei, se realizează prin atac cu soluţie de acid azotic sau/şi clorhidric al catalizatorilor uzaţi şi fierbere la reflux timp de 8—10 h. pentru solubilizarea Ni, Ca, Al, Mg. În continuare, precipitarea aluminei şi complexarea Ni, Ca, Mg se fac prin tratare cu amoniac, urmată de barbotarea cu CO_2, pentru precipitarea Ca şi Mg. Ni rămas în soluţie se precipită la 105°C, prin tratare cu NaOH, sub formă de $Ni(OH)_2$.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se recuperează cantităţi importante de nichel, care se reintroduc în circuitul economic;

— tehnologia este relativ simplă şi nu necesită investiţii costisitoare pentru aplicare.

Dosar nr.: 105804
Data înregistrării: 18.11.1981
Data publicării: 30.01.1984
Int. Cl.[3]: C22B3/02 C22B21/04 C22B23/04
Titular: Combinatul Chimic, Craiova

GEORGE EMIL BAIULESCU
DOINA MIRCEA
PAUL GHEORGHE ZUGRĂVESCU

Considerații asupra probei de analizat

C.Z.: 543.01

Se discută influența procedeelor de luare și prelucrare a probei asupra parametrilor operaționali ai procesului analitic. Lucrarea este formată din patru părți și anume: istoria, omogenitatea și analiza chimică a probei și influența procesului de luare și prelucrare a probei asupra parametrilor operaționali ai procesului analitic.

Influence of the sampling procedure on the operational parameters of the analytical process is discussed, based mainly on the history of the sample. The paper consists of four parts, i.e. history, homogenity and chemical analysis of the sample, and the influence of sampling on the operational parameters of the analytical process.

Обсуждается влияние способа взятия и обработки пробы на рабочие параметры аналитического процесса. Работа состоит из четырех частей. а именно: история, гомогенность и химический анализ пробы и влияние процесса взятия и обработки пробы на рабочие параметры аналитического процесса.

Lucrarea se ocupă în special de influența pe care o are proba de analizat asupra parametrilor operaționali ai procesului de analiză. Trebuie menționat de la început faptul că, pînă în prezent, în literatura de specialitate a apărut numai o singură carte referitoare la proba de analizat [1].

A vorbi de reproductibilitatea, exactitatea, limita de detecție și sensibilitatea unei analize fără a ține seamă de proba de analizat este o mare greșeală, care din păcate se face în mod voit sau nevoit de o serie de analiști, unii dintre ei chiar cu vechime în activitatea de laborator.

Din aceste considerații, este necesar să se discute problemele legate de proba de analizat, probleme care vor fi examinate din patru puncte de vedere.

1. Istoria probei

Vor fi discutate mai întîi unele probleme legate de istoria probei. Dezvoltarea actuală a chimiei analitice a făcut ca procesul de control chimico-analitic să facă parte din însuși procesul de producție.

Ca urmare a competiției existente între diferitele firme producătoare de aparate de analiză și de control, chimia analitică beneficiază, în prezent, de o mare varietate de mijloace de investigare a probelor de natură anorganică, organică, organo-metalică sau biologică.

Un chimist analist cu o bună pregătire profesională trebuie să coreleze parametrii operaționali ai metodelor cu parametrii funcționali ai aparaturii, în vederea optimizării procesului de control analitic [2, 3]. Pentru a adapta perfect metoda la instrument, este necesar, totuși, să se țină seama de proba de analizat, în particular, și de istoria probei, în general [4].

Pentru a cunoaște istoria probei, în funcție de tipul și de natura ei, trebuie să avem cunoștințe serioase de geochimie, știința mediului și fiziologie și, în plus, cunoștințe temeinice de chimie fundamentală (fig. 1).

Procesul de învățămînt în chimie, în general, și în chimie analitică, în special, chiar dacă oferă cunoștințe temeinice de chimie fundamentală, dă numai cunoștințe limitate din domeniul geochimiei, științei mediului și fiziologiei.

În cele ce urmează, se va arăta importanța acestor discipline, printr-o serie de exemple. La găsirea de noi rezerve de minereuri utile, prospecțiunile geochimice și hidrogeochimice joacă un rol foarte important. Geologul este în mod continuu supervizat de

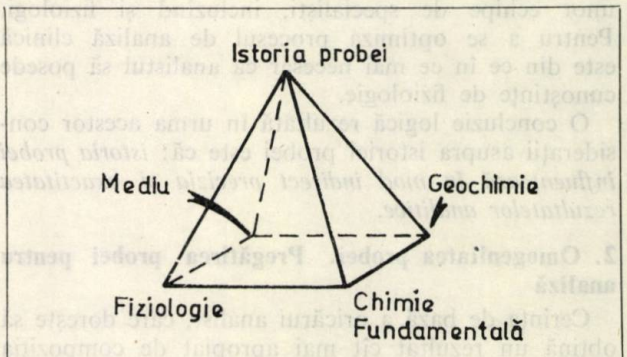


Fig. 1. Conexiunile istoriei probei.

Chim. GEORGE EMIL BAIULESCU și chim. DOINA MIRCEA Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. PAUL GHEORGHE ZUGRĂVESCU. Ministerul Industriei Chimice — București

către chimistul analist, care îi localizează suprafețele de maximă concentrație în minereul respectiv, cît și natura sterilului. În prezent, nu se poate face nici o investiție în industria minieră fără a se ține seamă de datele furnizate de chimistul analist. Dacă acesta posedă cunoștințe de bază în domeniul geochimiei, va putea ghida procesul de prospectare, eliminînd în acest mod ariile de importanță minoră din punct de vedere economic.

O mare contribuție la cunoașterea intimă a istoriei probei a fost adusă de tehnicile actuale de cercetare a suprafețelor. (sondă electronică, sondă Auger, sondă protonică etc.). Aceste tehnici oferă informații suplimentare privind, de exemplu, natura unor incluziuni în minereuri. Unele dintre aceste incluziuni pot avea o mare valoare economică. Procesul de control analitic a devenit în prezent de mare interes în studiile cosmochimice, pentru caracterizarea rocilor extraterestre. Au fost create laboratoare speciale, care se ocupă cu studii de cosmochimie analitică.

O problemă de o maximă importanță pentru cercetarea analistului este și aceea a caracterizării mediului ambiant. În cele ce urmează, din vastitatea de probleme ridicate de știința mediului, vor fi examinate, numai unele probleme legate de studiul poluanților atmosferei și ai apei. Ținînd seamă de particularitățile analizelor în aceste domenii (probe unicat, dinamica probelor), chimistul analist trebuie să posede cunoștințe asupra fizicii și chimiei atmosferei și asupra chimiei apei. Analizele de acest tip impun o cunoaștere perfectă a istoriei probelor, ținînd seamă de marea complexitate a poluanților mediului. Numai în acest mod, din numărul mare de aparate semiautomate sau automate de determinare a poluanților atmosferici și ai apelor, va putea fi selectat aparatul cel mai eficient.

Trecînd la ultimul aspect referitor la istoria probei, va fi examinată importanța unor cunoștințe de fiziologie. Analizele clinice, domeniu de maximă importanță pentru controlul „Calității" omului [5], nu pot fi efectuate cu maximă corectitudine și eficiență, dacă chimistul analist nu cunoaște, de asemenea, istoria și originea probelor, natura proceselor metabolice — deci dacă nu cunoaște probleme de fiziologie și, în multe cazuri, de fiziopatologie. În prezent, au fost realizate aparate complet automate de analiză clinică, care permit controlul automat al fluidelor biologice. Multe dintre aceste aparate sînt folosite cu succes în navele spațiale. Pentru a se ajunge la astfel de performanțe, a fost necesară colaborarea unor echipe de specialiști, incluzînd și fiziologi. Pentru a se optimiza procesul de analiză clinică este din ce în ce mai necesar ca analistul să posede cunoștințe de fiziologie.

O concluzie logică rezultată în urma acestor considerații asupra istoriei probei este că: *istoria probei influențează în mod indirect precizia și exactitatea rezultatelor analitice.*

2. Omogenitatea probei. Pregătirea probei pentru analiză

Cerința de bază a oricărui analist, care dorește să obțină un rezultat cît mai apropiat de compoziția probei, este de a obține probe cu o omogenitate maximă pentru procesul analitic.

Pentru a nu exista nici o îndoială asupra informației analitice, trebuie să se folosească probe cît mai omogene, iar pentru obținerea acestora, trebuie să se cunoască cu exactitate istoria probei. Rezultă, deci, că există o strînsă corelație între omogenitatea probei și cunoașterea istoriei acesteia. Dacă se cunoaște istoria probei, se poate trece la prepararea probei pentru analiză și la optimizarea acestei operații în scopul obținerii unei informații analitice cît mai „omogene". Este necesar să ne referim în continuare la împărțirea „clasică" a metodelor de analiză în metode nedistructive și metode distructive. Deși metodele nedistructive de analiză sînt mai rapide, întrucît nu necesită solubilizarea probei, separarea diverșilor componenți etc., ele nu sînt general valabile și se pot aplica numai la probe cu o compoziție relativ simplă și în majoritatea cazurilor, la probe solide. (În anumite situații pot fi folosite și probe în alte stări de agregare, ca: gaze, în cromatografia de proces pentru controlul continuu al proceselor industriale, sau lichide, în cazul analizei organice în flux, și, în mod special, la controlul poluanților apei). Chimia analitică a suprafețelor, un nou domeniu al analizei chimice, domeniu foarte eficient din punctul de vedere al numărului de informații pe care le poate furniza, are totuși două mari inconveniente: în primul rînd, dificultatea de a obține suprafețe ale probelor cît mai reproductibile (omogene), în special la analiza pulberilor, și, în al doilea rînd, necesitatea de a folosi „reactivi" foarte scumpi pentru obținerea informației analitice, ca, de exemplu, fascicule de electroni sau de protoni. Acești „reactivi" sînt atît de scumpi datorită complexității aparaturii necesare pentru obținerea lor și, în mod special, pentru evidențierea semnalului analitic.

Înainte de a trece la cel de-al treilea aspect al problemei, va fi examinat modul în care se poate realiza în mod eficient și rapid omogenizarea probei, în cazul metodelor distructive de analiză. Atunci cînd proba are o compoziție complexă sau cînd trebuie analizate probe biologice etc., este necesară solubilizarea probelor. Există o serie de agenți de solubilizare (solizi sau lichizi și în unele cazuri gazoși), care acționează asupra probelor după un chimism bine cunoscut, în majoritatea cazurilor, de către operator. Un bun chimist analist va alege întotdeauna metoda cea mai rapidă de descompunere (sau solubilizare a probelor), cu scopul de a obține în mod cît mai rapid informația analitică. În cazul solubilizării probelor în vederea omogenizării, cel mai mare risc, care adesea este neglijat, constă în contaminarea probelor prin reactivi și prin aparatura folosită pentru descompunere. Folosirea în prezent a bombelor de dezagregare sub presiune din teflon este foarte utilă, nu numai datorită rapidității, ci și datorită faptului că, în acest mod, se elimină, cel puțin parțial, contaminarea probei. Teflonul are marele avantaj de a fi un material practic inert pentru multe scopuri analitce.

În continuare va fi examinat un ultim aspect privind omogenitatea probei, și anume păstrarea probelor în stare omogenă. Cu excepția probelor supuse analizelor nedistructive (este vorba, în special,

de cele solide), pentru care analiza poate fi refăcută de un număr mare de ori (dacă probele se păstrează în vase din materiale plastice, pentru a se preveni contaminarea suprafeței lor), probele care trebuie solubilizate este mai dificil să se păstreze omogene în timp, după solubilizare. Acest lucru devine mai evident atunci cînd trebuie să se analizeze componenți în urme, a căror concentrație poate varia în timp fie datorită descompunerii soluției, fie datorită unor interacțiuni cu pereții vasului.

Din cele discutate se poate trage o concluzie importantă pentru procesul analitic general, și anume: *Prepararea probei pentru analiză are o mare influență directă asupra preciziei (reproductibilității) datelor analitice. De asemenea, prepararea probei are și o influență indirectă asupra exactității rezultatelor analitice.*

3. Analiza chimică a probei

La discutarea aspectelor referitoare la omogenitatea probei au fost menționate metodele nedistructive și distructive de analiză din punctul de vedere al rapidității de obținere a informației analitice și al contaminării. În cele ce urmează se va examina competiția între aceste tehnici de-a lungul istoriei chimiei analitice. Această competiție a fost determinată, în mod special, de doi parametri ai procesului analitic, și anume *limita de detecție* și *sensibilitatea*. Trecerea de la așa-numitele metode *clasice* (gravimetrice și volumetrice) de analiză la așa-numitele (în mod impropriu) metode *instrumentale* de analiză, și în mod particular, la analiza de urme, s-a făcut cu un mare efort uman și cu contribuția unor echipe mixte de specialiști. Așa cum s-a mai arătat și cu alte ocazii, cel mai adecvat termen pentru metodele de analiză, este acela de metode fizice de analiză chimică, denumire care include toate metodele de analiză, fie nedistructive, fie distructive.

În funcție de natura probei (stare de agregare, compoziție, complexitate), tendința este de a adapta metoda la instrument, astfel încît proba să acționeze ca un *liant*, care să cupleze metoda cu instrumentul. Ca o consecință a dezvoltării tehnicii care a dus la apariția de produși sintetici cu proprietăți speciale, semiconductori, materiale de puritate nucleară etc., precum și a cercetărilor de bază în biochimie și biologie, s-a creat necesitatea de extindere a limitei de detecție și a sensibilității la limite din ce în ce mai mici. Competiția între analiști, care au dezvoltat noi metode de analiză, și cooperarea cu firmele producătoare de aparatură de laborator (ele însele în competiție) au condus la o îmbunătățire spectaculară a limitei de detecție și a sensibilității.

O frază folosită în lucrări anterioare [2, 3], și anume: *uzura morală a metodelor de analiză*, își găsește o bună justificare în procesul analitic actual. Pericolul uzurii morale a metodelor de analiză și de ce nu? a operatorilor înșiși (care în multe cazuri nu sînt la zi cu informațiile din literatura de specialitate) acționează ca o sabie a lui Damocles asupra procesului analitic general. Din fericire, există o competiție corectă și permanentă între cercetătorii din domeniul chimiei analitice, care au reușit să părăsească *turnul de fildeș* al cercetării pure și au creat echipe interdisciplinare, care au realizat în final metode foarte sensibile de analiză. Se menționează ca exemplu spectrometria de absorbție atomică cu și fără flacără, spectrometria de masă cu scînteie, spectrometria de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv și diversele tehnici de analiză a suprafețelor.

O serie de chimiști analiști, mai puțin informați, pornind de la aceste considerații, se vor întreba: De ce se folosește atîta sensibilitate?. Există un singur răspuns, și anume: deoarece componenții în urme există și trebuie să fie determinați, fie în mod direct, fie după o separare preliminară; și deoarece aceste *urme* au o importanță hotărîtoare în tehnologia modernă și într-o serie de procese metabolice, care au loc în organismele animale și vegetale. În acest mod, răspunsul este corect. Sensibilitatea a „scăzut" în mod considerabil (de exemplu, la 10^{-16}—10^{-18} g pentru unele metode radiometrice și pentru spectrometria de masă cu ioni secundari SIMS) și, dacă competiția „creierelor" va continua, se va ajunge la sensibilități și mai mari.

Și în acest al treilea aspect, se poate trage concluzia: *Limita de detecție conduce la apariția de noi metode de analiză, în timp ce sensibilitatea determinărilor a grăbit procesul de apariție a acestora.*

4. Influența procesului de luare și prelucrare a probei asupra parametrilor operaționali ai procesului analitic

Se vor conchide aceste considerații asupra probei de analizat cu rolul pe care îl are în determinarea unor parametri ai procesului analitic. După cum este bine cunoscut, scopul final al oricărei cercetări analitice este de a asigura un control de calitate competitiv, care să contribuie la optimizarea procesului de producție.

Un control de calitate satisfăcător al procesului de producție trebuie să îndeplinească trei cerințe, și anume: rapiditate, reproductibilitate și fiabilitate. Necesitatea unui control continuu al procesului de producție a impus folosirea unor metode automate de analiză în flux, care să asigure obținerea informației analitice dorite în mod continuu. Prima condiție ca o metodă de analiză să poată fi folosită într-un proces continuu este de a fi rapidă.

Reproductibilitatea este cea de-a doua condiție care se impune metodelor de analiză folosite în controlul chimico-analitic al procesului de producție; ea se asigură prin selecția riguroasă a diverselor metode de analiză, care pot fi folosite pentru caracterizarea unui produs.

În final, fiabilitatea, deși este utilizată ca termen mai mult de către specialiștii din domeniul electronicii și al automatizării, poate fi folosită în conexiune cu informația analitică. Fiabilitatea face legătura între cei trei termeni discutați, așa cum rezultă din figura 2.

A fost plasată anume fiabilitatea în planul din spate al figurii, deoarece ea acționează *din umbră* asupra eficienței procesului analitic, prin intermediul unor parametri operaționali, care includ chiar și sensibilitatea și selectivitatea metodelor.

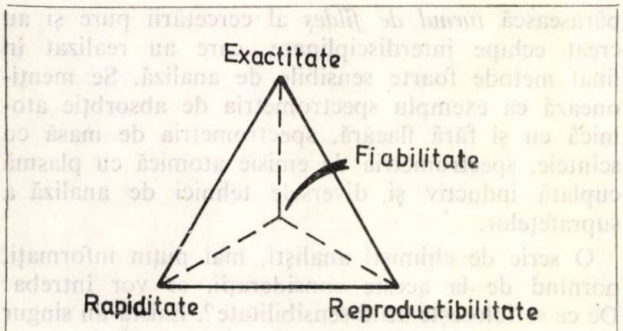


Fig. 2. Dependența exactității de rapiditate și reproductibilitate, prin intermediul fiabilității.

Luînd în considerare și acest ultim aspect, se poate trage concluzia că: *fiabilitatea informației analitice joacă un rol important asupra exactității rezultatelor analitice.*

Ca o concluzie generală, trebuie accentuat faptul că problema probei de analizat are consecințe asupra informației analitice cel puțin tot atît de mari ca și problema alegerii judicioase a instrumentației analitice. Deci, devine logic și legitim că: *NICI O ANALIZĂ NU ESTE MAI BUNĂ CA PROBA INSĂȘI.*

Bibliografie

1. SMITH, R., și JAMES, G. V., „The sampling of bulk materials", The Royal Society of Chemistry, Analytical Sciences Monographs, nr. 8, 1981.
2. BAIULESCU, G. E., Analyst, 105, 1980, p. 1 045.
3. BAIULESCU, G. E., Pure Appl. Chem., 52, 1980, p. 2525.
4. BAIULESCU, G. E., „Sampling", în „Collaborative Interlaboratory Studies in Chemical Analysis", p. 153—154, comunicare prezentată la International Symposium on Harmonization of Collaborative Analytical Studies, Helsinki, Finland, 1981 (H. Egan and T.S. West, Eds.), Pergamon Press, Oxford, 1982.
5. BAIULESCU, G. E., „Analytical Chemistry': Science or Art?", Conferință plenară prezentată cu ocazia celui de-al 4-lea centenar al Universității din Zaragoza (Spania), 1983.

Intrat în redacție: 10.I.1984

recenzii

* * * Surfactants in Solutions. Vol. 1. **Agenți de suprafață în soluții.** Vol. 1. Editori: K. L. MITTAL și B. LINDMAN, Plenum Publ. Corp., New-York, 1984, 610 pag.

Agenții de suprafață reprezintă o grupă de produse chimice care au pătruns în cele mai variate domenii de utilizare: industria textilă și de pielărie, industria chimică, construcții, metalurgie, industria petrochimică etc.

Lucrarea cuprinde cea mai mare parte a referatelor celui de al 4-lea simpozion „Agenți de suprafață în soluții" ținut în Lund, Suedia 1982.

Lucrarea conține 126 titluri, aranjate în 3 volume, împărțite după tematică în 9 părți.

Lucrările sînt însoțite de indicații bibliografice; fiecare volum cuprinde lista autorilor, datele biografice ale acestora, precum și indexul general pe subiecte. Partea I intitulată „Comportarea și echilibrul fazelor în soluții de agenți de suprafață", tratează o serie de aspecte ale acestei tematici: principiul echilibrului fazelor, agenți de suprafață—sisteme apoase, comportarea fazelor sistemelor de tipul apă—ulei—agent neionic—electrolit, echilibrul fazelor și modele de rețele pentru amestecuri de agenți de suprafață neionici—apă, agregate amfifile într-o fază nematică liotropă, structuri de cristale lichide ce apar, în sisteme apoase de acizi grași fluorurați și sărurile acestora, spectre de rezonanță magnetică nucleară ^{2}H și ^{17}O în clorură de dodecilamoniu/D_2O, mezofaze liotrope, interacțiuni între apă și grupările oxid etilenice în olige-(etilenglicol) dodecil-esteri, studiate prin RMN ^{2}H, mobilitatea lanțurilor alchilice de agenți de suprafață ordonarea în micelii și microemulsii, termodinamica miceliilor parțial miscibile, studii RMN ^{31}P și ^{2}H a echilibrului de faze în sisteme de 3 componenți, formarea miceliilor și echilibrul fazelor amestecurilor de 4-(l'heptilnonil)-benzensulfonat de sodiu, structuri de faze și diagrame de faze a unor sisteme de agenți de suprafață cu ioni divalenți, o fază optic izotropă în domeniul diluat al sistemului octanoat de sodiu—decanol—apă, studii RMN și emisie polarizată, structura lipoproteinelor plasmă prin difracție de raze X și difracție de neutroni la unghiuri mici.

Partea a II-a conține subiecte referitoare la structura dinamică și caracterizarea miceliilor: împachetarea lanțurilor amfifile în micelii și straturi duble, organizare moleculară în agregate amfifile, natura modelului bloc al structurii micelare, structura soluțiilor micelare, metode—modele de caracterizare a miceliilor (Hartley, Menger, Fromherz), studii de difuzie marcată a asociațiilor agenților de suprafață, difracția de electroni în micelii de agenți de suprafață în apă, investigații privind difuzia luminii și difracția de electroni la unghiuri mici asupra soluțiilor apoase de agenți de suprafață, soluții de detergenți viscoelastice, interacțiuni micelare și dufuzivitate micelară, studii de difracție a luminii laser asupra miceliilor neionice în soluții apoase, difracția luminii de către soluții concentrate de micelii de octanoat de sodiu, studii RMN și RES ale agregatelor micelare de dibutilfosfat, schimbarea conformațională a agenților de suprafață datorită asociației evidențiată prin spectre Raman și studii RMN ^{13}C, studiul RMN privind relaxarea paramagnetică indusă în micelii de octanoat de ioni divalenți, studii RES a spinilor marcați în micelii și agregate moleculare, studii privind penetrarea apei în micelii și alte ansambluri organizate prin RMN și spectroscopie optică, precum și critici aduse acestor studii, dimensiunea miceliilor de dodecilsulfat de sodiu, diferite studii asupra miceliilor prin examinarea fluorescenței stării excitate a unei substanțe adăugate sau inclusă direct în sistemul micelar, studiul IR al agenților de suprafață în mediu apos, formarea miceliilor indusă de temperatură.

Lucrarea prezintă la început cuprinsul tuturor celor 3 volume, iar în încheiere cuprinde lista autorilor lucrărilor volumului 1, datele biografice ale acestora, precum și un index general pe subiecte pentru toate cele 3 volume.

Lucrările prezentate pot fi utile îndeosebi specialiștilor și cercetătorilor din diverse sectoare de activitate ce implică studiul, analiza și utilizarea agenților de suprafață.

EUGENIA BARBACARU

CORNELIU MANOLIU

Posibilitatea înlocuirii lantanului cu acid lactic la dozarea calciului în prezența anionului sulfuric

C.Z.: 543.42.062.: 546.41

Se prezintă un studiu de laborator, bazat pe date experimentale, prin care apare posibilitatea practică de a înlocui sărurile de lantan de puritate spectrală folosite în scopul înlăturării interferenței cauzate de prezența anionului sulfuric la determinarea calciului prin spectrofotometrie de flacără în emisie sau absorbție atomică, cu acid lactic.

A lab study based on experimental data is carried out and the practical possibility of replacing the spectral purity lantan salts, used with a view to avoid the interference caused by the presence of sulphuric anion at the determination of calcium by flame emission spectrophotometry or atomic absorption with lactic acid is presented.

Излагается лабораторное изучение практической возможности заменить соли лантана спектральной чистоты, использующиеся для избежания интерференции присутствующего сернокислотного аниона при определении кальция спектрфотометрией пламени испускания или атомной абсорбцией, на молочную кислоту.

Este cunoscut faptul că emisia ionului de calciu în flacără este puternic afectată de prezența unor anioni [1—3], care în general duc la o diminuare a intensității radiațiilor emise și, mai rar, la o creștere a acesteia [4]. Datele din literatură se referă, în general, la emisia calciului în soluții sub formă de clorură și, mai rar, sub formă de azotat. Lucru firesc, de altfel, deoarece aducerea în soluție a mostrelor de analizat se face în mod obișnuit cu ajutorul acestor acizi.

Cu ocazia unor cercetări care urmăreau valorificarea analitică a acțiunii depresive a acidului sulfuric asupra ionului de calciu în flacără, urmărind săruri de calciu asupra cărora această acțiune depresivă să fie cît mai intensă [5], s-a efectuat o serie de măsurători spectrofotometrice în flacără asupra calciului, sub formă de perclorat, clorură, azotat, acetat și lactat.

Lucru surprinzător, acidul sulfuric s-a dovedit a nu avea nici o influență depresivă asupra calciului sub formă de lactat!

Partea experimentală

Experimentele s-au efectuat cu un spectrofotometru de flacără SP 90 A UNICAM, prevăzut cu un arzător de emisie cu aer-acetilenă. S-au folosit soluții de perclorat, clorură, azotat, acetat și lactat de calciu, cu aceeași concentrație în calciu, și anume 0,020%. Condițiile de înregistrare s-au menținut strict identice, în limita erorilor experimentale posibile.

Mai întîi, s-a efectuat o verificare a condițiilor de înregistrare optimă, ridicîndu-se în acest scop „curbele de ardere", putîndu-se stabili punctele de inversiune prin variația debitului de acetilenă. Rezultatele experimentale sînt reprezentate grafic în figurile 1—5. Debitul de aer fiind menținut constant, la 5 l/min., se poate observa că un regim optim îl constituie folosirea unui debit de 800 cm^3 acetilenă/min., pentru toate sărurile de calciu supuse experimentului.

Din figura 6, se observă că, în condițiile de lucru stabilite ca fiind identice și optime, pentru cele cinci săruri de calciu studiate, pentru una și aceeași concentrație în Ca, intensitatea maximă emisă este dată de percloratul de calciu, iar cea mai slabă emisie este dată de azotatul de calciu. Măsurătorile au fost efectuate atît la lungimea de undă de 422 nm, cît și la 622 nm.

În continuarea experimentului, soluțiile de perclorat, clorură, azotat, acetat și lactat de calciu au fost tratate cu o soluție de acid sulfuric, ceea ce a avut drept rezultat, în cazul primelor trei săruri de calciu, o depresiune proporțională cu adaosul de acid sulfuric, pînă ce se atinge un raport de 1 : 1 pentru Ca^{2+}: SO_4^{2-}, după care orice adaos de acid sulfuric nu mai produce nici o modificare a intensității radiațiilor emise, măsurate pentru calciu.

Acțiunea depresivă a acidului sulfuric este cea mai accentuată în cazul percloratului de calciu, scade la clorura de calciu, este mai slabă în cazul azotatului de calciu și devine imperceptibilă în cazul acetatului de calciu și practic nulă în cazul lactatului de calciu. În figura 7 sînt redate grafic rezultatele acestor măsurători.

Următoarea și cea mai importantă constatare experimentală a arătat că adaosul de acid lactic la soluțiile

Dr. chim. CORNELIU MANOLIU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.

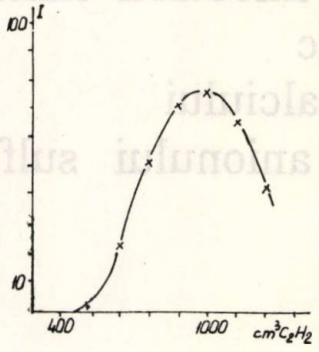


Fig. 1. Curba de ardere pentru azotat de calciu.

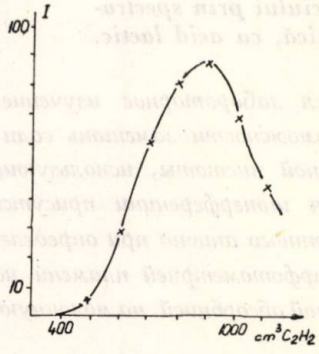


Fig. 2. Curba de ardere pentru lactat de calciu.

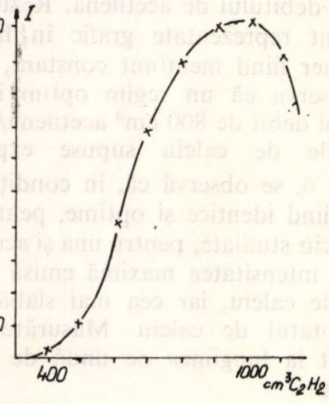


Fig. 3. Curba de ardere pentru clorură de calciu.

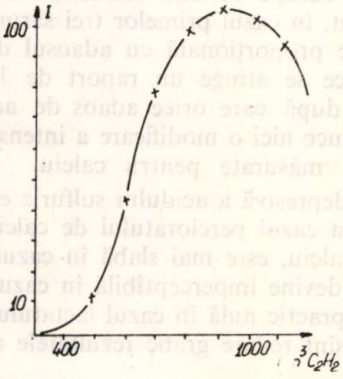


Fig. 4. Curba de ardere pentru perclorat de calciu

sărurilor de calciu sub formă de perclorat, clorură şi azotat împiedică acţiunea depresantă la adaos de acid sulfuric, motiv pentru care, în continuarea experimentului s-a urmărit acţiunea adaosului de acid lactic la soluţiile de perclorat, clorură şi azotat de calciu. S-a putut observa că acesta aduce după sine o creştere continuă, proporţională cu adaosul de acid lactic, a intensităţii radiaţiilor emise a calciului, intensitatea cea mai mare evidenţiindu-se în cazul percloratului de calciu, iar cea mai scăzută în cazul azotatului de calciu. Figurile 8—10 redau grafic rezultatele acestor măsurători. De aici se poate afirma că, în acest caz, acidul lactic se comportă ca şi cînd ar fi un adaos de substanţă organică (ca şi în cazul adaosurilor de solvenţi organici!) la soluţia unei sări supuse fotometrării în flacără, care întotdeauna aduce după sine o creştere a intensităţii radiaţiilor emise măsurate a cationului în cauză [6]. Faptul, însă, că adaosul de acid lactic, la soluţia unei sări de calciu, împiedică acţiunea depresantă a acidului sulfuric poate avea o importanţă analitică deosebită.

Se cunoaşte destul de bine acţiunea jenantă, depresivă, pe care o are prezenţa anionului sulfuric SO_4^{2-} la determinările de calciu prin spectrofotometrie de flacără în emisie sau absorbţie atomică. Pentru a înlătura acest efect neplăcut, se adaugă soluţiei de cercetat fie săruri de fier, fie, cel mai bine, săruri de lantan [7] în exces, sub formă de clorură sau azotat. Atît fierul, cît şi, în special, lantanul formează, cu ionul sulfuric, sulfaţi, a căror stabilitate termică este mai mare decît a sulfatului de calciu (tabelul 1).

Tabelul 1

DATELE DIN LITERATURĂ PRIVIND CĂLDURA DE FORMARE A SĂRURILOR DE Ca

Denumirea compusului	Căldura de formare, kcal/mol
$CaCl_2$	191
$CaSO_4$	332
$Fe_2(SO_4)_3$	640
$La_2(SO_4)_3$	985
$Ca(CH_3COO)_2$	355
$Ca\ C_6H_{10}O_6$ (lactat)	aprox. calculat 980

Aşa cum s-a arătat, analiza spectrochimică în flacără apelează, de regulă, în astfel de cazuri — determinări de calciu, în prezenţa anionului sulfuric — la săruri de lantan sub formă de clorură sau azotat de puritate spectrală. Ceea ce, din punct de vedere economic, scumpeşte foarte mult costul analizelor de acest fel.

Acelaşi efect, însă, se poate obţine adăugînd, în loc de o sare de lantan, acid lactic. În tabelul 2 sînt redate măsurătorile efectuate asupra a trei soluţii. Se poate remarca faptul că un exces destul de mare de acid sulfuric nu aduce după sine nici o schimbare în intensitatea radiaţiilor emise a calciului în prezenţa acidului lactic.

Tabelul 2

DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA MĂSURAREA INTENSITĂȚII EMISIVE A CALCIULUI SUB FORMĂ DE CLORURĂ, CA ATARE, ÎN PREZENȚĂ DE ACID LACTIC ȘI DE ACID LACTIC ȘI ACID SULFURIC

Nr. crt.	Compoziția soluției fotometrate	Diviziuni galvanometru	
		$\lambda = 422$ nm	$\lambda = 622$ nm
1	Soluție cu 0,020% Ca sub formă de clorură	30,0	38,0
2	Soluție cu 0,020% Ca sub formă de clorură, cu un adaos de 5 cm³ acid lactic 85%, la 100 cm³ soluție.	46,0	63,0
3	Soluție cu 0,020% Ca sub formă de clorură, cu un adaos de 5 cm³ acid lactic 85% și 25 cm³ acid sulfuric $n/10$, la 100 cm³ soluție.	45,0	63,5

Prezența acidului lactic mai are o implicație avantajoasă, pe care nu o are sarea de lantan, anume asupra limitei de decelare a calciului în flacără. În condiții identice de lucru, adaosul de acid lactic poate mări de circa 10 ori limita de decelare, cu un adaos de numai 10 cm³ acid lactic la 100 cm³ soluție de sare de calciu, fără să aducă după sine perturbații

Tabelul 3

DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA TRASAREA CURBEI DE CALIBRARE PENTRU CALCIU, ÎN PREZENȚĂ DE ACID LACTIC

Ca, mg %, (x)	Diviziuni galvanometru (y)	Prelucrarea datelor
1,0	8,0	$n = 10$
2,0	15,0	$A_2 = 7{,}20$
3,0	21,0	$A_0 = 0{,}20$
4,0	28,0	$s_1 = 0{,}77$
5,0	37,0	$t_{k=8;\ P=0{,}05} = 2{,}306$
6,0	43,0	
7,0	50,0	$s_{1m} \cdot t = 0{,}561$
8,0	59,0	
9,0	65,0	$y = 0{,}20 + 7{,}20\ x$
10,0	72,0	

asupra soluției ce se atomizează în flacără, deoarece modificările de viscozitate și de tensiune superficială sînt încă neglijabile.

Este foarte posibil, fără a intra în amănunte, ca acțiunea acidului lactic să aibă la bază formarea de lactat de calciu, care arde ușor în flacără, carbonul rezultat, avînd o acțiune puternic reducătoare, împiedică și formarea de oxid de calciu.

Experimentul a continuat prin trasarea în paralel a două curbe de calibrare, cu etaloane de calciu în prezență de acid lactic prima, iar a doua, cu etaloane identice de calciu, cu acid lactic și adaos de acid sulfuric. S-a folosit acid lactic de 85%, în setul de etaloane de la 0,001 la 0,010% Ca adăugîndu-se cîte 5 cm³ acid lactic de fiecare etalon, pentru prima curbă de calibrare, iar pentru a doua, adăugîndu-se în plus cîte 1 cm³ acid sulfuric concentrat. Rezultatele măsurătorilor sînt redate în tabelele 3 și 4, iar aspectul

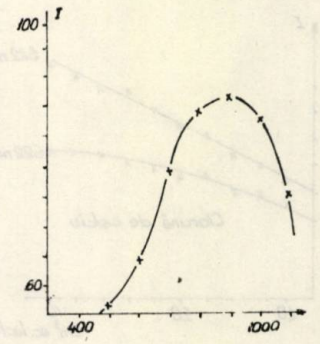


Fig. 5. Curba de ardere pentru nitrat de calciu.

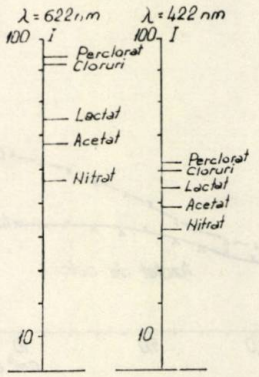


Fig. 6. Comparație între intensitatea radiațiilor emise de cele două lungimi de undă ale sărurilor de calciu.

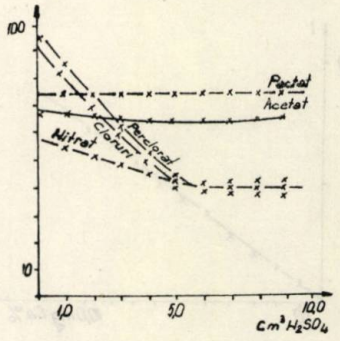


Fig. 7. Acțiunea depresivă a acidului sulfuric asupra sărurilor de calciu.

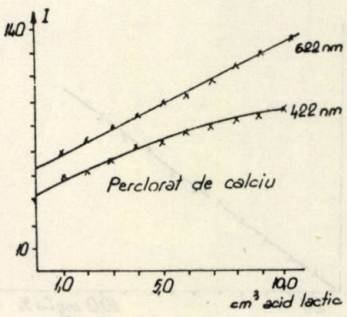


Fig. 8. Acțiunea acidului lactic asupra percloratului de calciu.

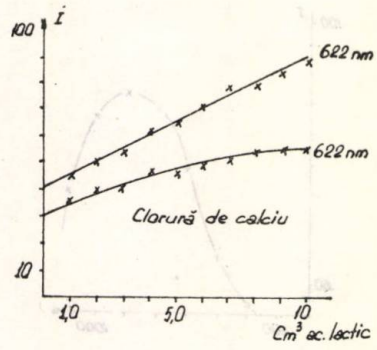


Fig. 9. Acţiunea acidului lactic asupra clorurii de calciu.

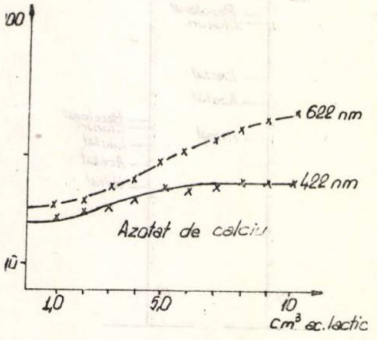


Fig. 10. Acţiunea acidului lactic asupra azotatului de calciu.

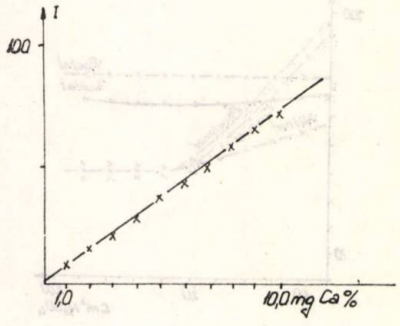


Fig. 11. Curba de calibrare pentru calciu în prezenţa de acid lactic.

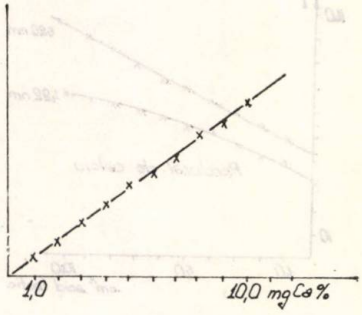


Fig. 12. Curba de calibrare pentru calciu în prezenţa de acid lactic şi acid sulfuric.

Tabelul 4

DATELE EXPERIMENTALE OBŢINUTE LA TRASAREA CURBEI DE CALIBRARE PENTRU CALCIU, ÎN PREZENŢĂ DE ACID LACTIC ŞI ACID SULFURIC

Ca, mg %, (x)	Diviziuni galvanometru, (y)	Prelucrarea datelor
1,0	8,0	$n' = 10$
2,0	15,0	$A_1' = 7{,}21$
3,0	22,0	$A_0' = 0{,}73$
4,0	30,0	$s_2' = 0{,}94$
5,0	38,0	$t_{k=8;\ P=0,05} = 2{,}306$
6,0	43,0	
7,0	50,0	$s_{2m}' = 0{,}297$
8,0	60,0	$s_{2m}' \cdot t = 0{,}685$
9,0	65,0	
10,0	73,0	$y' = 0{,}73 + 7{,}21\ x'$

curbelor de calibrare rezultate sînt redate în figurile 11 şi 12.

În urma acestor măsurători experimentale, s-au obţinut două curbe de calibrare pentru aceleaşi concentraţii de calciu, ecuaţia primei curbe de calibrare (Ca/acid lactic) fiind redată de relaţia:

$$y = 0{,}20 + 7{,}20\ x$$

Ecuaţia celei de-a 2-a curbe de calibrare (Ca/acid lactic plus acid sulfuric) este redată de relaţia:

$$y' = 0{,}73 + 7{,}21\ x'$$

De la prima vedere se poate afirma că, în limita erorilor experimentale, există o identitate deplină între cele două curbe de calibrare, ceea ce, altfel spus, arată că prezenţa acidului sulfuric a fost complet anihilată de prezenţa acidului lactic, nemaiexercitîndu-se nici un efect depresiv asupra emisiei calciului în flacără de care anionul sulfuric.

Cele afirmate se pot dovedi şi dacă se recurge la compararea statistică a celor două curbe de calibrare. În acest scop s-a verificat mai întîi ipoteza egalităţii dispersiilor cu ajutorul criteriului „F" din relaţia:

$$F = S_1^2/S_2^2 = 0{,}8988/0{,}6000 = 1{,}498$$

valoarea obţinută fiind mai mică decît valoarea $F = 3{,}44$ pentru $k_1 = k_2 = 8$ şi $P = 95\%$ din tabele. Rezultă astfel că cele două curbe de calibrare nu diferă pentru un nivel de semnificaţie $q = 0{,}05$.

În continuare, pentru compararea coeficienţilor unghiulari, s-a folosit relaţia variabilei Student: $t = (A_1' - A_1)/\sqrt{E}$, unde E se calculează din relaţia:

$$E = s_t^2 \cdot \left(\frac{1}{\sum x_1^2 - \bar{x}_1 \sum x_1} + \frac{1}{\sum x_2^2 - \bar{x}_2 \sum x_2} \right),$$

în care

$$s_t^2 = (S_1 + S_2)/(n_1 + n_2 - 4)$$

iar S_1 şi S_2 sînt date de relaţiile:

$$S_1 = \sum([A_0 + A_1x] - y_i)^2$$

şi:

$$S_2 = \sum([A'_0 + A'_1x_2] - y'_i)^2$$

Din datele experimentale redate în tabelele 3 şi 4 rezultă imediat că $S_1 = 4{,}8$; $S_2 = 7{,}19$, încît:

$$s_t^2 = (4{,}8 + 7{,}19)/16 = 0{,}749$$

$$E = 0{,}749 \cdot (1/(385 - 5{,}5 \cdot 55) + 1/(385 - 5{,}5 \cdot 55) = 0{,}0242424$$

$$\sqrt{E} = 0{,}1556887,\ t = (7{,}21 - 7{,}20)/0{,}1556887 = 0{,}0642261$$

de unde:

$$t_{\text{calculat}} = 0{,}064 < t_{k=16;\ q=0{,}05} = 2{,}120 \text{ (tabelar)}$$

Rezultă, deci, imediat că coeficienţii unghiulari nu se deosebesc în mod semnificativ pentru un nivel de semnificaţie $q = 0{,}05$.

În continuare, s-a verificat identitatea celor două curbe de calibrare şi după dispersia ordonatei la origine a curbei de calibrare pentru calciu plus acid lactic din tabelul 3, după relaţia:

$$S_{A_0}^2 = s_0^2 \cdot \sum x^2/(n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2),$$

$$\text{unde } s_0^2 = s_1/(n-2),$$

Or, din tabelul 3, rezultă că:

$$s_0^2 = 4{,}8/(10-2) = 0{,}6$$

încît pentru valoarea:

$$S_{A_0}^2 = (0{,}6 \cdot 385)/(825) = 0{,}28, \text{ de unde: } S_{A_0} = 0{,}529$$

se obţine:

$$S_{A_0} \cdot t_{k=8;\ q=0{,}05} = 0{,}529 \cdot 2{,}306 = 1{,}220$$

Or, experimental, s-a stabilit că:

$$A'_0 = 0{,}73 < 1{,}220$$

deci, cele două curbe de calibrare nu se deosebesc semnificativ între ele [9—11].

Concluzii

Din datele experimentale obţinute, cît şi din calculul statistic efectuat, rezultă clar că există o identitate deplină între cele două curbe de calibrare, una pentru calciu cu adaos de acid lactic şi cea de-a doua pentru calciu cu adaos de acid lactic şi acid sulfuric, sau, altfel spus, rezultă că acidul sulfuric nu a produs nici o interferenţă asupra intensităţii radiaţiilor emise a calciului în prezenţă de acid lactic.

Datele experimentale prezentate pot să constituie un început promiţător pentru înlocuirea sărurilor de lantan spectral pure cu acid lactic, în diverse determinări de calciu, în prezenţa anionului sulfuric.

Bibliografia

1. BAKER, G. L. şi JOHNSON, L. H. Analyt. Chem., **26**, 1954, p. 465.
2. YOFÉ, J. şi FINKELSTEIN, R., Analyt. Chim. Acta., **19**, 1958, p. 166.
3. MALINOWSCHI, J. şi DANCEWICZ, D., Chem. Analit. (Warsawa) **6**, 1961, p. 177.
4. WEST, A. C., Analyt. Chem., **36**, 1964, p. 310.
5. MANOLIU, C., „Studiul influenţei unor anioni asupra intensităţii emisive a calciului în flacără, cu aplicaţii la determinarea indirectă a ionului sulfuric prin titrare flamfotometrică" Teză de doctorat, Universitatea Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca, 1970.
6. NEAB, K. H., Z. analyt. Chem., **184**, 1961, p. 414.
7. FUKUSHIMA, S., Mikrochim. Acta., **4**, 1959, p. 596.
8. KOPPEL, X., „Manualul Chimistului", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1949, p. 997.
9. YOUDEN, W., „Statistical Methods for Chemists", John Wiley, New-York, 1955, p. 42.
10. LACROIX, Y., „Interpretarea rezultatelor prin calcul statistic în analiza chimică" (în lb. franceză) Ed. Masson et. C'ie, Paris, 1962, p. 5.
11. GNEDENKO, B. V., BELEAEV, I. K. şi SOLOVIEV, A. D., „Metode matematice în teoria siguranţei". Trad. din l. rusă, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1968.

Intrat în redacţie: 29.III.1983

recenzii

J. J. BAIARSTANOVA şi S. E. ERDENOVA: Tiajeliie neftianîie ostatki i polimerî na ih osnove. **Reziduuri petroliere grele şi polimeri obţinuţi pe baza acestora.** Ed. Nauka, Alma-Ata, 1984, 228 pag.

Încă din secolul trecut, s-a ştiut că valorificarea superioară a petrolului înseamnă chimizarea acestei preţioase materii prime naturale şi nu arderea ei în cuptoare şi cazane. Dacă acest lucru s-a realizat şi se realizează într-o măsură din ce în ce mai mare cu fracţiunile uşoare sau medii obţinute pe o cale sau alta din petrol, nu acelaşi lucru se poate spune despre reziduurile grele rezultate de la distilare, piroliză, procese extractive etc. şi care se folosesc aproape exclusiv drept combustibil.

Ponderea acestor reziduuri este însemnată, ele reprezentînd circa 30% din greutatea producţiei, ceea ce de exemplu în anul 1979, a însemnat peste 3 mrd t pe plan mondial. Această pondere este în creştere, ca urmare a intrării în circuitul exploatării a unor zăcăminte de ţiţei mai bogate în fracţiuni grele.

Lucrarea recenzată tratează problema foarte actuală a valorificării chimice a reziduurilor menţionate prin condensarea lor cu formaldehidă. Pentru produsele primare de condensare, cu greutăţi moleculare relativ mai reduse, în carte se păstrează denumirea istorică de formoliţi. Acestea au o reactivitate ridicată, mai ales faţă de compuşii cu hidrogen activ în moleculă. O importanţă practică mai deosebită prezintă produsele de condensare a formoliţilor cu fenolul — fenoformoliţii.

Formoliţii pot să fie folosiţi şi ca atare la formarea de pelicule adezive pentru vopsele şi lacuri, ca agenţi de gelifiere a uleiurilor minerale, ca plastifianţi, componente pentru diverse răşini sintetice şi altele. Principala lor utilizare rămîne însă obţinerea fenoformoliţilor. Aceştia pot avea aplicaţii din cele mai largi la obţinerea de pulberi de presare, schimbători de ioni, materiale plastice expandate şi altele. În general, multe din utilizările practice ale fenoformoliţilor sînt similare cu cele ale răşinilor fenolice, numai că prin folosirea lor se pot realiza importante economii de fenol şi de cheltuieli materiale, în general. Volumul cuprinde 4 capitole. Primul tratează despre compoziţia şi caracteristicile reziduurilor de la piroliză. Se acordă atenţie deosebită metodelor de cercetare a acestor reziduuri şi a părţilor lor componente, transformărilor chimice ale acestora.

Capitolele al 2-lea şi al 3-lea sînt consacrate formoliţilor, respectiv, fenoformoliţilor, discutîndu-se diversele tipuri ale acestor produse, metodele de sinteză folosite pentru obţinerea lor din diferite tipuri şi componente ale reziduurilor petroliere grele. În cazul formoliţilor, se discută într-un paragraf special cinetica şi mecanismul lor de formare. Pentru fenoformoliţi se tratează în mod special procesul de întărire a acestora.

Ultimul capitol se referă la polimerii obţinuţi pe bază de fenoformoliţi din reziduuri de la piroliză, fiind descrisă tehnologia de obţinere a acestora şi de utilizare a lor la fabricarea de materiale presate, răşini schimbătoare de ioni, materiale plastice expandate. Capitolul conţine o culegere a datelor din literatura de specialitate privind aplicaţiile practice ale acestei clase de produse. Lucrarea recenzată poate fi utilă atît specialiştilor ce lucrează în domeniul prelucrării petrolului, deschizînd perspective de valorificare mai completă şi mai raţională a acestei bogăţii naturale, cît şi celor care sînt în căutarea de noi materii prime ieftine şi accesibile în industria materialelor plastice.

TAMARA AMBRUŞ

DIDINA OPRESCU
MIHAI OPRESCU
ADRIAN RUS
SORIN VIȚAN

Determinarea cantitativă a catalizatorului aminic din activatorul utilizat în procesul de spumare liniară a spumelor poliuretanice flexibile pe bază de polieter convențional, neignifugate

C.Z.: 543.42.062:678.664:66.097.3

S-a dezvoltat o metodă gravimetrică și spectrofotometrică pentru determinarea catalizatorului cu funcție de amină, bis-(2-dimetilaminoetil)-eter (BDE) din activatorul utilizat la spumarea în bloc a spumelor de poliuretan flexibile neignifugate pe bază de polieter convențional. Determinarea cantitativă a aminei s-a făcut prin precipitarea în forma $BDE.H_2[Cr(NCS)_4(p\text{-}tol.)_2]_2$ *(A) și* $BDE.H_2[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$ *(B). Pentru determinarea spectrofotometrică s-au dizolvat precipitatele în actonă, respectiv, în dimetilformamidă și s-au fotometrizat la* $\lambda = 555$ *nm în cazul formei (A), și la* $\lambda = 530$ *nm, în cazul formei de precipitare (B).*

A gravimetric and spectrophotometric method for determining the catalyst with function of amine, bis-(2-dimethyl-aminoethyl)-ether (BDE) from the activator used at the block foaming of flexible nonignifugated polyurethane foames based on conventional polyether. The quantitative determination of amine was carried out by precipitation in the form $BDE.H_2\ [Cr(NCS)_4\ (p\text{-}tol.)]_2$ *(A) and* $BDE.H_2[Cr(NCS)_4(NH_3)_2)]_2$ *(B). For the spectrophotometric determination, the precipitates were dissolved in acetone and dimethylformamide, respectively, and were photometered at* $\lambda = 555$ *nm in the case of form (A) and at* $\lambda = 530$ *nm in the case of the form (B) of precipitation.*

Разработан гравиметрический и спектрофотометрический метод определения аминного катализатора — бис-[2-диметиламиноэтил)-эфир (БДЭ) — из активатора, применяемого при блочном вспенивании мягких несамозатухающих полиуретановых пен на основе конвенционального полиэфира. Количественное определение амина осуществллось осаждением в виде $БДЭ \cdot H_2[Cr(NCS)_4(p\text{-}tol.)_2]_2$*, (A) и* $\cdot БДЭ \cdot H_2[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$ *(B). Для спектрсфэтометрического определения осадки растворялись в ацетоне, соответственно в диметилфэрмамиде и фотометризовались при* $\lambda = 555$ *нм в случае формы (A) и* $\lambda = 530$*нм в случае формы осаждения (B).*

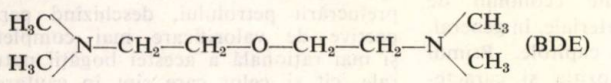
La sinteza prin spumare liniară (în bloc) a spumelor flexibile pe bază de polieter, se utilizează diferite rețete de fabricație, în funcție de caracteristicile materiilor prime și de destinația produselor finite.

La prepararea activatorului se folosesc substanțe care îndeplinesc următoarele funcții principale [1]:

1) Echilibrarea căldurilor de reacție pentru reacția poliol izocianat și pentru reacția de expandare apă—izocianat.

2) Mărirea randamentului de sinteză, simultan cu formarea și întărirea spumei.

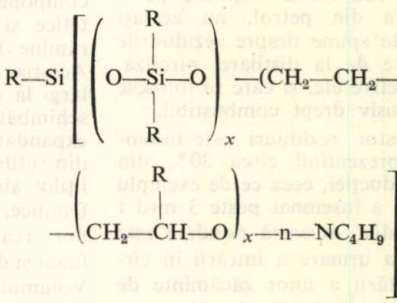
Aceste funcții sînt îndeplinite de catalizatori, cum este, de exemplu, amina terțiară, bis-(2-dimetilaminoetil)-eter (BDE), cu denumirea comercială de Niax catalyst A-1 [2], care este un amestec de ~ 70% BDE și ~ 30% propilenglicoli, pentru stabilizare.



(BDE)

Dr. ing. DIDINA OPRESCU, ing. MIHAI OPRESCU, student ADRIAN RUS și student SORIN VIȚAN, Institutul Politehnic „Traian Vuia" — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

3) Favorizarea dispersiei apei în mediul hidrofobic, nucleierea expandării și stabilizarea spumei, reglîndu-se structura celulară. În acest scop se folosesc agenți tensioactivi neionici de tip bloc-copolimeri siliconoxialchilenici, cum este și cel utilizat în lucrare, care este un polisiloxan polieter copolimer, cu denumirea comercială de Polyurax SC 240:



Complecșii tiocianato-cromați (III): $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ [3], sarea lui Reinecke $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \cdot 2/3H_2O$ și analogul sării lui Reinecke *p*-Tol.

$H[Cr(NCS)_4(p\text{-tol.})_2]$ [4—7] *p*-tol. = *p*-toluidină), formează, cu diferite baze organice cu azot, derivaţi greu solubili.

Într-o lucrare anterioară s-a studiat determinarea catalizatorului aminic BDE din Niax catalyst A-1, în vederea stabilirii purităţii acestuia, folosind reactivii: $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ şi *p*-tol. $H[Cr(NCS)_4(p\text{-tol.})_2]$ [8].

În cadrul acestei lucrări s-a studiat posibilitatea determinării cantitative a catalizatorului aminic BDE dintr-un activator preparat, elaborîndu-se o metodă gravimetrică şi una spectrofotometrică de determinare cu ajutorul reactivilor: $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]\cdot 2/3H_2O$ şi *p*-tol.$H[Cr(NCS)_4(p\text{-tol.})_2]$. Reactivul $K_3[Cr(NCS)_6]$ folosit la determinarea aceluiaşi catalizator BDE din Niax catalyst A-1 nu poate fi utilizat pentru determinarea acestei amine din activator, deoarece nu precipită selectiv amina din activator.

Posibilitatea determinării cantitative a aminei BDE din activatorul preparat (notat A-1E), cu cei doi reactivi menţionaţi, se bazează pe crearea condiţiilor selective de precipitare a aminei sub forma derivaţilor greu solubili: BDE. $H_2[Cr(NCS)_4(p\text{-tol.})_2]_2$ (*A*), respectiv BDE. $H_2[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$ (*B*). Precipitarea aminei are loc conform reacţiei:

$$(\text{BDE}.H_2)^{2+} + 2[Cr(NCS)_4(\text{amină})_2]^- \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{BDE}.H_2[Cr(NCS)_4(\text{amină})_2]_2 \quad (\text{amină} = NH_3, \text{ respectiv } p\text{-tol.})$$

Compoziţia precipitatelor s-a stabilit prin analiza cromului sub formă de Cr_2O_3, calcinînd precipitatele la 900—950°C.

(*A*): Cr calculat 8,97%; determinat (8,94 ± 0,05)%

(*B*): Cr calculat 13,01%; determinat (13,06 ± 0,08)%

Tabelul 1

REZULTATE EXPERIMENTALE FOLOSITE LA CALCULAREA TITRULUI ÎN BDE AL SOLUŢIEI DE ACTIVATOR PREPARATE A PROCENTULUI DE BDE DIN ACTIVATORUL A-1E FOLOSIT, UTILIZÎND METODA GRAVIMETRICĂ DE PRECIPITARE ŞI DE DETERMINARE SUB FORMĂ DE: BDE. $H_2[Cr(NCS)_4(p\text{-tol.})_2]_2$ (*A*) ŞI DE: BDE. $H_2[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$ (*B*)

Nr. det.	Sol. activator luat, cm³	$T_{\text{Activ./BDE}}\cdot 10^3$		% BDE determinat faţă de $\overline{T}$ X %		Eroare faţă de $\overline{X}$	
		(*A*)	(*B*)	(*A*)	(*B*)	(*A*)	(*B*)
1	1,000	5,022	4,981	98,96	98,71	—1,03	—1,30
2	2,000	5,081	5,100	100,1	101,1	+0,11	+1,09
3	3,000	5,067	5,093	99,87	100,9	—0,12	+0,89
4	4,000	5,079	5,015	100,1	99,39	+0,11	—0,62
5	5,000	5,098	5,090	100,4	100,9	+0,48	+0,89
6	6,000	5,096	4,998	100,4	99,05	+0,47	—0,96
$\overline{T}_{(A)}\cdot 10^3 = 5,074$		$\overline{T}_{(B)}\cdot 10^3 = 5,046$		$\overline{X}_{(A)} = 99,99\%$		$\overline{X}_{(B)} = 100,01\%$	

(A): $T_{\text{Activ./ BDE}} = 5,074 \cdot 10^{-3} \pm 2,9 \cdot 10^{-5}$ $\quad S^2 = 7,77 \cdot 10^{-10}$ $\quad S_m = 1,14 \cdot 10^{-5}$

(B): $T_{\text{Activ./ BDE}} = 5,046 \cdot 10^{-2} \pm 5,6 \cdot 10^{-5}$ $\quad S^2 = 2,91 \cdot 10^{-9}$ $\quad S_m = 2,20 \cdot 10^{-5}$

$F_c = 3,74$ $\quad F_{(P = 95\%\ k_1 = k_1 = 5)} = 5,05$

Masă molară: (*A*) = 1159,5g (*B*) = 799,05g

Factor gravimetric, f: (*A*) = 0,1382 (*B*) = 0,2006

$$\%\ \text{BDE determinat din activatorul A-1E} = \frac{T_{\text{Activ./ BDE}} \cdot V}{m} 100$$

$$(A):\ \text{BDE} = \frac{(5,074 \cdot 10^{-3} \pm 2,9 \cdot 10^{-5} 100}{29,9571} 100 = (1,69 \pm 0,01)\%$$

$$(B):\ \text{BDE} = \frac{(5,046 \cdot 10^{-3} \pm 5,6 \cdot 10^{-5}) 100}{29,9571} 100 = (1,68 \pm 0,02)\%$$

V = volumul soluţiei de activator preparată: 100 cm³

m = masa probei de activator A-1E/V cm³ soluţie preparată: 29,9571 g

* $n = 6$ $\quad X = 10,148$ mg $\quad \overline{X} = 10,143$ mg $\quad S^2 = 1,86 \cdot 10^{-4}$

$S = 1,36 \cdot 10^{-2}$ $\quad S_{\overline{X}} = 6,07 \cdot 10^{-3}$ $\quad P = 95\%\ t_{(P)} = 2,57$

$t_c = 0,82$ $\quad t_{(P)} \cdot S_{\overline{X}} \geqslant |\overline{X} - X|$ $\quad 0,015 > 0,005$

Pentru efectuarea determinărilor experimentale s-a preparat un activator (A-1E) cu următoarea compoziție:

– Apă: 45,5 g;.....73,4%

– Polyurax SC 240: 15 g;..24,2%

– Niax catalyst A-1: 1,5 g; 2,4%

1. Rezultate experimentale obținute la determinarea cantitativă gravimetrică și spectrofotometrică a catalizatorului aminic BDE din activatorul A-1E

Se prepară din activatorul A-1E o soluție, prin cîntărire, la balanța analitică, care diluată la balon cotat, să corespundă unei concentrații de aproximativ 0,30 g activator/cm³ soluție.

1.2. *Determinarea gravimetrică a catalizatorului aminic BDE prin precipitare și cîntărire sub formă de:* BDE. $H_2[Cr(NCS)_4(p\text{-tol.})_2]_2$ (*A*) și BDE. $H_2[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$ (*B*)

În vederea determinării gravimetrice a aminei BDE din activatorul A-1E prin precipitare sub formă (*A*), din soluția preparată se măsoară volume cuprinse între 1,00 și 6,00 cm³, care se diluează cu aproximativ 25—75 cm³ soluție metanolică 1 + 4 și se precipită cu soluție metanolică a reactivului: *p*-tol. $H[Cr(NCS)_4(p\text{-tol.})_2]$ cu concentrația de ~ 2%, pînă cînd soluția supranatantă este colorată în roz. Se dublează volumul probei cu metanol 1+4 și, după circa 30 min., se filtrează precipitatul pe creuzet filtrant G_3, se spală cu soluție metanolică 1 + 3 și eter pînă la filtrat incolor. După uscare la 90—100°C, se cîntărește sub formă de: BDE. $H_2[Cr(NCS)_4(p\text{-tol.})_2]_2$ (*A*).

Pentru determinarea catalizatorului aminic prin precipitare sub forma (*B*), din aceeași soluție preparată se măsoară volume cuprinse între 2,00 și 6,00 cm³, care se diluează cu aproximativ 10—20 cm³ soluție etanolică 1+4 și apoi se precipită amina cu o soluție 2% de sare Reinecke, preparată prin dizolvare în etanol 1+4 (dacă este necesar, soluția de sare Reinecke se filtrează înainte de folosire). După aproximativ 15—30 min., precipitatul se filtrează pe creuzet filtrant G_4 și se spală cu etanol 1 + 4 pînă la filtrat incolor și apoi cu eter, după care se usucă la 90—100°C și se cîntărește sub formă de: BDE. $H_2[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$ (*B*).

Rezultatele determinărilor gravimetrice, efectuate cu cei doi reactivi, folosite la calcularea titrului în BDE al soluției de activator preparate ($T_{Activ./BDE}$), a procentului de BDE din activatorul A-1E folosit, precum și rezultatele calculului statistic sînt prezentate în tabelul 1.

Pentru verificarea erorii sistematice s-a efectuat un număr de șase determinări pe probe de cîte 10,148 mg BDE, gravimetric, prin precipitare și cîntărire în forma (*A*). Rezultatele calculului statistic, prezentate tot în tabelul 1*, arată că metoda elaborată este exactă, precisă și cu probabilitate de 95% nu este afectată de erori sistematice.

Din datele prezentate în tabelul 1 se constată că rezultatele determinărilor obținute cu cei doi reactivi nu diferă semnificativ, ci doar întîmplător, fiind identice din punct de vedere statistic.

1.3. *Determinarea spectrofotometrică a catalizatorului aminic BDE prin precipitare sub formă de:* BDE. $H_2[Cr(NCS)_4(p\text{-tol.})_2]_2$ (*A*) și sub forma de: BDE. $H_2[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$ (*B*)

În vederea determinării spectrofotometrice a aminei BDE prin precipitare sub forma (*A*) sau (*B*), se procedează la fel ca și în cazul determinării gravimetrice.

În cazul precipitării în forma (*A*), precipitatul, după spălare cu soluție metanolică 1 + 3, se dizolvă în acetonă, la balon cotat de 25 cm³, și în 30—40 min. de la dizolvare se măsoară extincția soluției la $\lambda = 555$ nm, folosind pentru referință acetona.

În cazul formei (*B*) de precipitare, precipitatul, după spălare cu soluție etanolică 1 + 4, se dizolvă în dimetilformamidă (DMF), la balon cotat de

Tabelul 2

DATE EXPERIMENTALE FOLOSITE LA CALCULAREA ECUAȚIEI DREPTEI DE REGRESIE

Nr. det.	BDE din sol. etalon, x mg		Extincția y		Rezultatele calculului statistic	
	(*A*)	(*B*)	(*A*)	(*B*)	(*A*)	(*B*)
1	2,000	2,148	0,160	0,132	n :7	6
2	4,000	4,339	0,300	0,250	$\bar{X}$:15,14	13,79
3	10,00	9,984	0,784	0,565	$\bar{Y}$:1,17	0,764
4	16,00	15,95	1,260	0,888	σ_x :9,62	9,60
5	20,00	20,21	1,550	1,100	σ_y :0,750	0,518
6	24,00	—	1,850	—	r :1,000	1,000
7	30,00	30,14	2,320	1,648	tg α :0,000	0,000

Ecuația dreptei de regresie:

(*A*): $x = 12{,}82y + 0{,}0841$ (1) $\quad y = 0{,}07802x - 0{,}00656$ (2)

(*B*): $x = 18{,}53y - 0{,}369$ (3) $\quad y = 0{,}0539x + 0{,}0200$ (4)

Tabelul 3

REZULTATE EXPERIMENTALE FOLOSITE LA CALCULAREA: $T_{Activ./BDE}$, A PROCENTULUI DE BDE DIN ACTIVATORUL *A*—1*E*, OBȚINUTE SPECTROFOTOMETRIC, PRIN PRECIPITARE SUB FORMĂ DE: BDE.$H_2[Cr(NCS)_4(p\text{-tol.})_2]_2$ (*A*) ȘI SUB FORMĂ DE: BDE.$H_2[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$ (*B*)

Nr. det.	Sol. activator luat, cm³	Extincția		BDE determinat mg		BDE determinat %		$T_{Activ./BDE} \cdot 10^3$		Eroare față de $\overline{X}$	
		(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)
1	1,000	0,386	—	5,031	—	99,21	—	5,031	—	—0,79	—
2	2,000	0,789	0,569	10,20	10,18	100,6	100,3	5,100	5,090	+0,60	+0,56
3	3,000	1,18	0,845	15,18	15,30	99,80	100,5	5,060	5,100	—0,20	+0,76
4	4,000	1,58	—	20,40	—	100,6	—	5,100	—	+0,60	—
5	5,000	1,97	1,38	25,30	25,30	99,80	99,72	5,060	5,060	—0,20	—0,02
6	6,000	—	1,64	—	29,98	—	98,45	—	4,997	—	—1,29

(*A*): $\overline{X} = 100{,}0\%$ $S_m = 1{,}33 \cdot 10^{-5}$ $T_{Activ./BDE} = 5{,}070 \cdot 10^{-3} \pm 3{,}7 \cdot 10^{-5}$

(*B*): $\overline{X} = 99{,}74\%$ $S_m = 2{,}32 \cdot 10^{-2}$ $T_{Activ./BDE} = 5{,}062 \cdot 10^{-3} \pm 7{,}4 \cdot 10^{-5}$

$$\%\ \text{BDE determinat din activatorul A-1E} = \frac{T_{Activ./BDE} \cdot V}{m} 100$$

$$(A)\text{: BDE} = \frac{(5{,}070 \cdot 10^{-3} \pm 3{,}7 \cdot 10^{-5})\ 100}{29{,}9571} 100\% \qquad (B)\text{: BDE} = \frac{(5{,}062 \cdot 10^{-3} \pm 7{,}4 \cdot 10^{-5})\ 100}{29{,}9571} 100\%$$

BDE = (1,69 ± 0,01)% BDE = (1,69 ± 0,03)%

V = volumul soluției de activator preparată: 100 cm³; *m* = masa probei de activator A-1E/*V* cm³ soluție: 29,9571 g

25 cm³, și după aproximativ 30 min., de la dizolvare se fotometrează la $\lambda = 530$ nm, folosind pentru referință DMF.

În ambele cazuri, legea Lambert — Beer este valabilă în domeniul de concentrație de: 0,08—1,20 mg BDE/cm³ soluție. Măsurătorile s-au efectuat la spectrofotometrul UV Vis, folosind cuva de 10 și de 2 mm, pentru probele mari.

Pentru calculul ecuației dreptei de regresie, folosită ca dreaptă etalon, s-a preparat o serie de soluții—etalon, prin cîntărire de probe corespunzătoare de complex sintetizat, de compoziție (*A*) și (*B*), și dizolvare în acetonă, respectiv în DMF, la balon cotat de 25 cm³. Datele experimentale folosite la calcularea ecuației dreptei de regresie folosite ca dreaptă-etalon sînt prezentate în tabelul 2.

Ecuațiile (1) și (2), respectiv (3) și (4), obținute printr-o analiză de regresie liniară, redau dependența dintre masă și extincție. În ambele cazuri, ele reprezintă două drepte care se confundă, tangenta unghiului α dintre ele fiind egală cu zero. Calculul statistic confirmă, prin valoarea coeficientului de corelare „*r*" egal cu unu, că există o dependență liniară între concentrație și extincție.

În tabelul 3 sînt prezentate rezultatele determinărilor spectro-fotometrice folosite la calcularea procentului de BDE din activatorul A-1E, precum și rezultatul calculului statistic. Se constată că procentul de BDE din activatorul A-1E determinat gravimetric și spectrofotometric nu diferă semnificativ. Calculul statistic arată că determinările efectuate cu reactivul: *p*-tol.H[$Cr(NCS)_4$(*p*-tol.)$_2$] sînt mai precise.

Concluzii

Din loturile de fabricație a activatorului de tipul celui studiat în lucrare, se poate determina procentul de catalizator aminic BDE, gravimetric și spectrofotometric, prin precipitare sub formă de: BDE. $H_2[Cr(NCS)_4(p\text{-tol.})_2]_2$ și de: BDE. $H_2[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$. Find simple și rapide, exacte și precise, metodele elaborate pot fi utilizate pentru controlul respectării rețetei de fabricație în procesul de sinteză a spumelor poliuretanice flexibile, pe bază de polieter convențional, neignifugate, obținute prin procesul spumării liniare în bloc.

Bibliografie

1. MANEA, GH., „Materiale plastice celulare". Seria polimeri, Ed. Tehnică, București, 1978, p. 79.
2. *.*.*.Brevet S.U.A., Union Carbid, 3609106, 1971.
3. SPACU, P., și IANCU, C., Anal. Sti. Univ. „I. C. Parhon", București, 41, 1963, p. 31.
4. REINECKE, A., Liebigs Ann. Chem., 126, 1963, p. 114.
5. LITEANU, C. și BODEA, G., Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem., 7, nr. 2, 1962, p. 139.
6. VARHELY, CS., și GĂNESCU, I., Monats. für Chem., 98, nr. 2, 1967, p. 472.
7. OPRESCU, D., IMREH, St., BRĂILOI, M., și BUCUR, D., Rev. Chim. (București), 27, 1976, p. 71.
8. OPRESCU, D. și OPRESCU, M., Rev. Chim. (București), 35, nr. 7, 1984, p. 634.

Intrat în redacție: 25.VI.1983

IONEL CIUCANU
RADU VLĂDEA

Injector pentru introducerea probelor lichide în cromatografele de gaz cu coloane capilare

C.Z.: 543.544: 621.694

Se descrie un dispozitiv de injectare simplu de adaptat la orice tip de cromatograf și care permite injectarea prin splitare și direct în coloanele capilare folosindu-se o precoloană capilară. Dispozitivul are o zonă superioară de răcire cu care se realizează injectarea probelor în stare lichidă în ambele tehnici. Studierea fenomenului de discriminare care apare la injectarea probelor cu domeniu larg de volatilitate a condus la găsirea condițiilor optime de injectare pentru analize cantitative.

A simple injection device is described, easy to adjust to any type of chromatograph and which allows the injection by splitting and directly in the capilar columns, by using a capilar pre-column. The device has a high zone of cooling by means of which the samples can be injected in liquid form in both methods. The study of the discrimination phenomenon which occurs when samples with a large field of volatility are injected lead to finding out of the optimum injecting conditions for quantitative analyses.

Описывается легко припосабливающееся к любого типа хроматографам устройство введения пробы сплитированием и прямо в капиллярные колонны, применяя капиллярную предварительную колонну. Устройство имеет верхнюю зону охлаждения с помощью которой осуществляется введение проб в жидком состоянии обоими способами. Изучение явления дискриминации, появляющегося при обработке проб с широким интервалом летучести привело к установлению оптимальных условий введения для количественных определений.

Deși cromatografia cu coloane capilare a făcut progrese remarcabile în ultimii ani, introducerea probelor rămîne încă o problemă deschisă, în special, pentru analizele cantitative. Preocupările în această direcție sînt reflectate atît de apariția unor tipuri comerciale modificate, cît și de numeroasele lucrări apărute [1—4].

Una dintre primele metode de introducere a probelor lichide utilizează divizarea („splitarea") probei vaporizate [5—7], ceea ce asigură o bună reproductibilitate în condițiile unor probe cu componenți de volatilitate apropiată. În cazul unor amestecuri de componenți cu volatilități foarte diferite, apare fenomenul de discriminare în sistemul de splitare și în acul seringii între componenți, avînd ca rezultat o liniaritate scăzută [1].

Injectarea direct în coloană a probei vaporizate elimină acest inconvenient, dar păstrează posibilitatea unor discriminări în acul seringii [8]. Utilizarea metodei de injectare a probelor sub punctul de fierbere al solventului, pentru depășirea acestei surse de erori [2, 3], poate duce la inundarea coloanei la introducerea unor probe mai mari de 1—2 μl, avînd ca efect deformarea și scindarea picurilor [4, 9]. Acest efect dispare dacă temperaturile din injector și coloană sînt mai mari decît punctul de fierbere al solventului [9].

În toate tehnicile de injectare directă apare un fenomen de „desprindere" rapidă a fazei staționare, fiind necesară folosirea coloanelor capilare cu faze legate sau imobilizate [4].

Fiecare dintre dispozitivele analizate este, deci, utilizabil în bune condiții numai în anumite domenii.

În acest context, în lucrare se prezintă o variantă de injector care permite introducerea probelor lichide atît prin splitare, cît și direct, în coloanele capilare, fără efectele negative menționate. Injectorul se poate monta pe orice tip de cromatograf de gaze.

Descrierea injectorului

Injectorul este constituit din trei zone distincte: (*A*) de răcire, (*B*) de vaporizare și (*C*) de splitare (fig. 1). Zona de răcire (*A*) constă dintr-un corp metalic din oțel inoxidabil (*1*), prevăzut cu un canal

Ing. IONEL CIUCANU, ICECHIM, Centrul de Chimie — Timișoara, Dr. ing. RADU VLĂDEA, Institutul Politehnic „Traian Vuia"—Timișoara, Facultatea de Tehnologie Chimică.

elicoidal exterior, în care se montează țeava metalică (*2*), prin care circulă aer rece. Zona (*A*) este racordată la zona *B*, prin înfiletare, etanșarea dintre ele fiind asigurată de septumul (*6*). Proba lichidă se injectează cu o seringă al cărei ac (*5*) străbate în întregime zona *A*, după ce a trecut prin septumul (*4*). Gazul purtător pătrunde în incinta rece prin orificiul (*3*).

Zona de vaporizare (*B*) reprezintă de fapt, injectorul-standard al aparatului, prevăzut inițial cu țevile metalice (*7*) și (*8*), pentru purjarea septumului, respectiv pentru gaz purtător, și a căror funcționalitate se modifică în funcție de necesități. În exterior, se păstrează blocul de încălzire (*10*), care se comandă printr-un programator de temperatură. În funcție de tehnica de injectare, cu splitare sau cu injectare directă, în incinta zonei (*B*) se introduce sau nu un tub de sticlă (*9*), etanșarea în partea inferioară făcîndu-se cu o garnitură de teflon grafitat (*11*).

Zona de splitare (*C*), este formată din corpul propriu-zis (*12*), înfiletat pe corpul (*B*), și este prevăzută cu un tub metalic lateral, de splitare (*13*). Prin toate cele trei zone trece tubul capilar (*14*), confecționat din sticlă Pyrex (sau Pyrom). În partea superioară, tubul are forma unui trunchi de con, cu baza mare în sus, iar sub septumul (*6*), are dimensiunile coloanei capilare (*15*). Coloana capilară este legată solidar cu tubul (*14*), cu ajutorul unui manșon de sticlă (*16*) și al unui liant. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu un liant rezultat din amestecarea unui pămînt de diatomită, de exemplu Chromosorb W/HP, fin măcinat, cu o soluție de silicat de sodiu [10], care, față de alte variante [11], are avantajul unei rezistențe termice deosebite.

Introducerea probelor prin splitare

Injectorul funcționează în regim de splitare, cînd capătul coloanei capilare (*15*), se găsește în zona (*C*), iar tubul capilar (*14*) traversează zona (*A*) și are capătul inferior sub tubul lateral (*8*) din zona (*B*). Acest tub are atît rolul de a ghida acul seringii și de a permite introducerea probei în zona de vaporizare. În această situație, acul seringii pătrunde sub septumul (*6*), de unde proba este preluată de gazul purtător și este trimisă prin tubul capilar (*14*), în zona de vaporizare. Vaporizarea are loc brusc, prin menținerea temperaturii peste valoarea-maximă a punctului de fierbere al celui mai puțin volatil component al probei. În funcție de volumul probei injectate, tubul de sticlă (*9*), care formează și incinta de vaporizare, poate avea diametre interioare diferite, astfel încît să se compenseze creșterea volumului probei.

Proba vaporizată ajunge în camera de splitare, unde o parte pătrunde în coloana capilară, iar o altă parte este eliminată pe un traseu ce cuprinde un vas-tampon și un ventil-ac. Raportul de splitare este determinat de rezistențele hidraulice relative ale coloanei, respectiv ale ventilului.

Injectarea se poate face fie cu acul fierbinte, cînd nu se folosește zona de răcire, iar gazul purtător pătrunde prin tubul (*8*), fie cu acul rece, cînd se folosește zona de răcire, gazul purtător se introduce

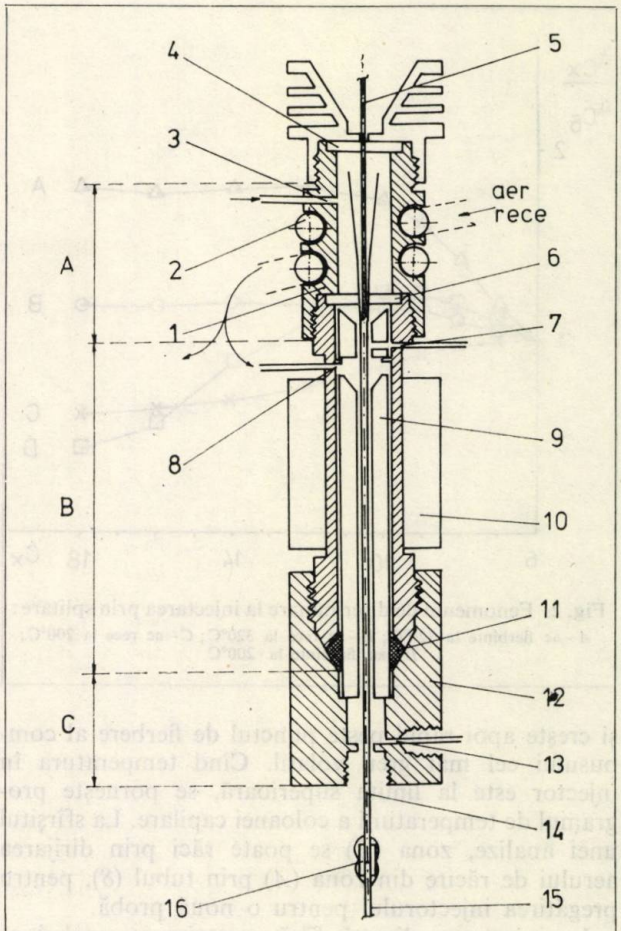


Fig. 1. Schema dispozitivului de introducere a probelor lichide în cromatografele de gaz cu coloane capilare.

prin tubul (*3*), iar purjarea septumului se face prin tubul (*7*).

Introducerea probelor direct în coloană

În această variantă, tubul capilar (*14*) străbate toate cele trei zone ale injectorului și se conectează la coloana capilară, în incinta termostatată a cromatografului. Tubul capilar se dezactivează în prealabil prin sililare și joacă și rolul de precoloană. Acul seringii pătrunde sub septumul (*6*), unde se realizează introducerea probei în tubul capilar (*14*), la o temperatură sub punctul de fierbere al solventului. Dispozitivul permite injectarea fie cu acul rece (prin vaporizare, fără vaporizare sau prin concentrarea termică a probei), fie cu acul fierbinte, cînd se lucrează fără zona (*A*), iar în zona (*B*) se scoate tubul (*9*) și se montează partea conică a precoloanei capilare (*14*).

Cînd injectarea se face cu acul rece, prin vaporizarea probei, zona de răcire (*A*) este în funcțiune, iar zona de vaporizare (*B*) se află la o temperatură peste punctul de fierbere al compusului cel mai greu volatil. Coloana capilară este menținută la o temperatură peste punctul de fierbere al solventului, iar după injectare se începe programul de încălzire.

Injectarea directă cu acul rece și cu concentrarea termică a probei [4] presupune că temperatura în zona (*B*) este sub punctul de fierbere al solventului

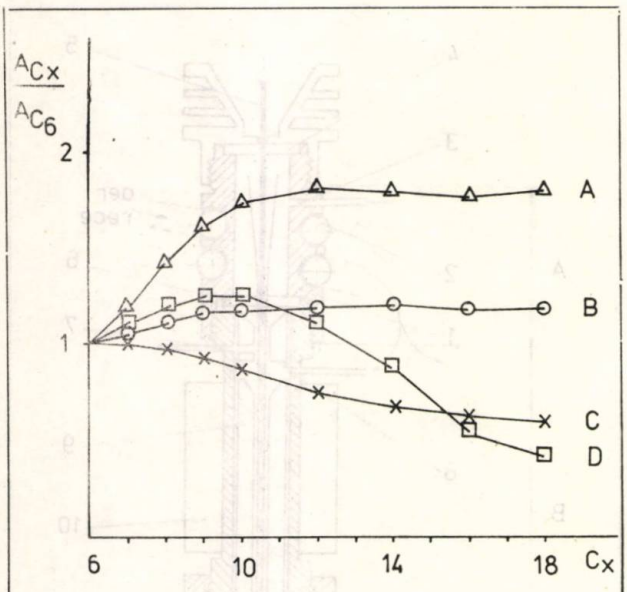


Fig. 2. Fenomenul de discriminare la injectarea prin splitare: *A*—ac fierbinte la 320°C; *B*—ac rece la 320°C; *C*—ac rece la 200°C; *D*—ac fierbinte la 200°C

şi creşte apoi rapid peste punctul de fierbere al compusului cel mai greu volatil. Cînd temperatura în injector este la limita superioară, se porneşte programul de temperatură a coloanei capilare. La sfîrşitul unei analize, zona (*B*) se poate răci prin dirijarea aerului de răcire din zona (*A*) prin tubul (*8*), pentru pregătirea injectorului pentru o nouă probă.

La injectarea directă fără vaporizarea probei se procedează în mod similar, dar temperatura în zona (*B*) are aceeaşi variaţie cu temperatura coloanei.

Testarea injectorului

Încercările s-au realizat cu injectorul montat pe cromatografe Varian 3700 (S.U.A.) şi Chromatron GCHF 18.3 (R.G.D.) prevăzute cu detectoare de ionizare în flacără. Calculul picurilor s-a făcut cu integratoare CDS 111-Varian, respectiv Sigma 10-Perkin Elmer. Controlul temperaturii în injector s-a realizat cu un programator de temperatură Chinoin LP83Ni (R.P.U.).

S-a utilizat o coloană capilară din sticlă (25 m × 0,35 mm) cu fază staţionară SE 30 (Carbo Erba, Italia).

Pentru testări s-a utilizat un amestec sintetic de *n*-alcani (C_6—C_{18}), în cantităţi echimoleculare. S-a preferat alegerea acestui amestec faţă de cel recomandat în literatură (C_{10}—C_{44}) [12], pentru a ilustra mai sugestiv fenomenul de discriminare. Injectările s-au făcut cu o seringă Hamilton de 10 μl (tip 701 N). Ca solvent s-a utilizat *n*-pentanul.

Încercările făcute în sistemul cu splitare au condus la rezultatele ilustrate de figura 2, în care sînt reprezentate grafic rapoartele ariilor fiecărui component din amestec faţă de aria *n*-hexanului, în funcţie de lungimea catenei *n*-alcanului. Fenomenele de discriminare sînt evidente: în cazurile *B* şi *C* injectarea probei s-a făcut utilizînd zona de răcire a injectorului, cînd discriminarea este determinată numai de spliter. Dacă în zona de vaporizare temperatura este de 200°C, componentele mai greu volatile rămîn, parţial, în stare lichidă şi nu pătrund în coloana capilară; creşterea temperaturii la 320°C determină vaporizarea rapidă a tuturor componentelor, şi discriminarea devine neglijabilă într-un domeniu relativ mare.

Discriminările din cazurile *A* şi *D* apar fie în acul seringii (cazul *A* — componentele volatile se vaporizează în ac atît de rapid încît se elimină pe lîngă pistonul seringii), fie în ac şi în spliter (cazul *D*).

Injectarea direct în coloană poate fi însoţită sau nu de discriminări în acul seringii, în funcţie de regimul termic al injectorului. Dacă injectarea se face sub punctul de fierbere al celui mai volatil component din probă [3], discriminarea este eliminată, dar viteza de vaporizare a componenţilor nu este suficient de mare pentru a evita lăţirea benzilor de solvent şi de probă. Fenomenul de inundare a coloanei [13, 14] este mai pronunţat la volume mari de probă, cînd componentele cu presiuni de vapori scăzute rămîn dizolvate în solvent şi produc lăţirea picurilor; el poate fi prevenit prin concentrarea termică a probei.

În figura 3 se prezintă comportarea sistemului la injectarea probei direct în coloană capilară. Discriminările care apar (curbele *E* şi *G*) se datoresc acului seringii. Se observă că, la temperaturi mari de vaporizare, discriminarea este neglijabilă pentru componentele greu volatile. Dacă injectarea se face cu acul rece, iar proba se evaporă în precoloana capilară din zona de vaporizare, discriminarea dispare (curba *F*).

Din compararea curbelor *A* şi *E*, obţinute de la injectările directe şi prin splitare cu acul fierbinte, rezultă că principala sursă de discriminare la injectarea prin splitare cu acul fierbinte este acul seringii. Dacă proba este introdusă în injector în stare lichidă (curba *B*), metoda dă rezultate cantitative începînd de la *n*-octan.

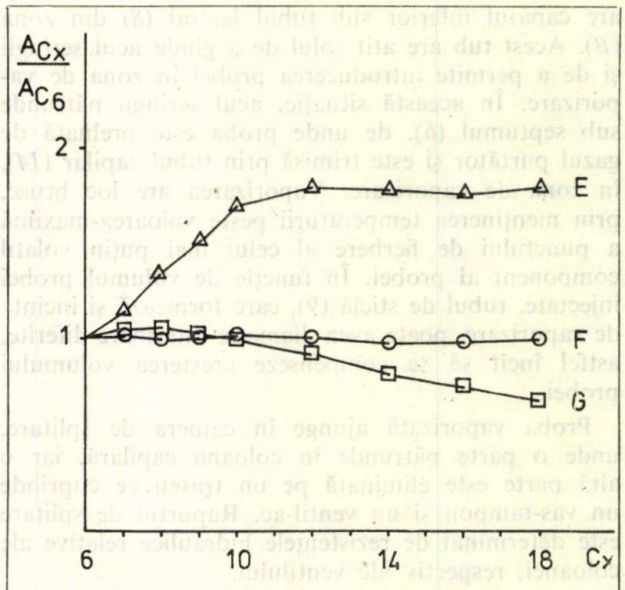


Fig. 3. Fenomenul de discriminare la injectarea directă în coloana capilară: *E*—ac fierbinte la 320°C; *F*—ac rece şi concentrarea termică; *G*—ac fierbinte la 200°C

La probe care conţin şi componente foarte greu volatile [15], precoloana are şi rolul de a reţine aceste componente, protejînd coloana capilară.

Dacă, în cazul unor probe de 1—2 μl, picurile nu suferă deformări la injectarea directă fără vaporizarea probei [10], la probele foarte diluate, cînd se injectează pînă la 10 μl, deformările sînt puternice. Injectarea directă cu acul rece şi cu concentrare termică elimină aceste deformări. Concentrarea termică necesită un gradient de temperatură de pînă la 150°C/min., în precoloana capilară, pentru a se obţine o evaporare rapidă a solventului şi a probei. Deoarece temperatura coloanei capilare se stabileşte peste punctul de fierbere al solventului, dar sub cea al celui mai volatil component al probei, solventul va rămîne în stare de vapori, iar proba va forma o bandă îngustă la începutul coloanei capilare.

Concluzii

Dispozitivul de injectare prezentat permite injectarea probelor lichide prin splitare sau direct în coloană, putînd fi adaptat la orice tip de cromatograf.

Utilizarea unei zone de răcire permite injectarea cu acul rece atît la splitare, cît şi la introducerea directă prin vaporizarea probei, cu eliminarea completă a discriminărilor datorate acului seringii.

Încercările făcute evidenţiază că cele mai bune rezultate în analizele cantitative se obţin prin injectarea cu acul rece în coloană, cu vaporizarea sau concentrarea termică a probei. Injectarea cu acul rece, prin splitare, poate da, de asemenea, rezultate foarte bune în cazul probelor cu un domeniu relativ restrîns de volatilităţi.

Bibliografie

1. JENNINGS, W. G. ,,Gas chromatography with capillary column", Academic Press, New York, 1980, p. 63.
2. SCHOMBURG, G., DIELMANN, R., HUSMANN, H. şi WEEKE, F., Chromatographia, **10**, 1977, p. 383.
3. GROB, K. şi GROB, K. jr., J. Chromatogr., **151**, 1978, p. 311.
4. HINSHAW, J. V. şi YANG, F. J., HRC & CC, **6**, 1983, p. 554.
5. ETTRE, L. S. şi KABOT, F. J., Anal. Chem., **34**, 1962, p. 1 431.
6. GROB, K. şi GROB, G., Chromatographia, **5**, 1972, p. 3.
7. JENNINGS, W. G., J. Chromatogr. Sci., **13**, 1975, p. 185.
8. GROB, K. jr. şi NEUKOM, H. P., J. Chromatogr., **198**, 1980, p. 64.
9. WANG, F. S., SHANFIELD, H. şi ZLATKIS, A., HRC & CC, **5**, 1982, p. 562.
10. CIUCANU, I., ,,Analyticon 83", lucrarea 607. London 1983.
11. PRETORIUS, V., HRC & CC, **3**, 1980, p. 23.
12. GROB, K. jr. şi REINHORD, S., HRC & CC, **3**, 1980, p. 627.
13. GROB, K. jr., J. Chromatogr., **213**, 1981, p. 3.
14. KRAUSS, K., FULLEMANN, J. şi TURNER, M. P., HRC & CC, **4**, 1981, p. 641.
15. CIUCANU, I. şi KEREK, F., J. Chromatogr., **257**, 1983, p. 101.

Intrat în redacţie:

recenzii

*** New Horizons of Quantum Chemistry, Proceedings of the 4-th International Congress of Quantum Chemistry. **Noi orizonturi ale chimiei cuantice. Lucrările celui de-al IV-lea Congres de chimie cuantică.** Upsala, Suedia, Ed. Reidel, Olanda, 1982, 457 pag.

Editată sub egita Academiei Internaţionale de Ştiinţe Cuanto-Moleculare (Menton, Franţa), cartea conţine lucrările celui de-al patrulea Congres internaţional de chimie cuantică. Acest congres este format de fapt, din şase simpozioane:

Simpozionul I. ,,Metode cuanto-mecanice", din care se remarcă raportul profesorului G. C. Emch privind problemele de interpretare a mecanicii cuantice.

Simpozionul II, ,,Fenomene independente". Printre lucrările acestui simpozion, deosebit de interesante sînt lucrările privind transferul energetic în proteine, de R. S. Berry, G. S. Ezra şi G. Natanson, şi lucrarea lui P. von Ragué Schleyer intitulată ,,Sînt CLi_6 NLi_6, şi OLi_4 hipervalente ?".

Dacă valenţa este definită ca număr de perechi de electroni implicaţi în legare, aceste molecule, care conţin 9—11 electroni de valenţă şi care sînt stabile termodinamic, ar viola regula octetului.

Hipervalenţa acestor combinaţii chimice ar fi explicată de autor ca un fenomen general de hipermetalizare. De exemplu, OLi_4 este deficitar electronic.

Oricare ar fi numărul de electroni atribuiţi oxigenului, Li nu poate avea un octet de electroni. Dacă s-ar presupune că OLi_4 poate fi construit adăugînd electroni unul cîte unul, primii opt electroni ar reveni atomului cel mai electronegativ de oxigen, care satisface regula octetului, formînd legături O—Li. Oxigenul fiind ,,satisfăcut", ceilalţi doi electroni hipervalenţi ar ajuta să atenueze deficienţa electronică a litiului.

Simpozionul III, ,,Fenomene dependente de timp" conţine lucrări ale unor specialişti cunoscuţi, K. Fukui, E. E. Nikitin şi R. D. Levine.

Simpozionul IV, ,,Chimia cuantică de calcul". La acest simpozion au fost prezentate lucrări privind calcule ab initio de Pople, Peyerimhoff şi Kolos.

Simpozionul V A, ,,Suprafeţe şi cataliză" cuprinde lucrări interesante din punct de vedere teoretic şi practic, cum ar fi cea a lui M. Simonetta, privind cataliza heterogenă la chimia suprafeţelor şi chemosorbţie.

Simpozionul V B, ,,Teoria moleculelor mari şi a solidelor" din care se remarcă lucrarea lui Kim Carneiro, privind semiconductorii metalici, metale şi supraconductori.

Simpozionul VI, ,,Biologia cuantică", cuprinde cîteva lucrări extrem de interesante printre care lucrarea lui Ovcinnikov privind membrana de proteine drept canale de ioni şi lucrarea lui P. Schuster despre evoluţia moleculelor. Capacitatea autoreplicării este o trăsătură unică a polinucleotidelor. Cinetica autoreplicării poate fi teoretic aproximată printr-un set de ecuaţii diferenţiale obişnuite. Cele două trăsături ale evoluţiei darwiniene, variabilitatea prin mutaţii şi optimizarea vitezei de replicare prin selecţie, pot fi deja observate la nivel molecular.

O demonstraţie riguroasă a fost prezentată de P. Schuster în ceea ce priveşte cooperarea formării unei ,,bucle inchise" de interacţii catalitice. Un astfel de sistem feedback inchis, a fost numit hiperciclu. Cooperarea componentelor replicante permite să se dezvolte noi proprietăţi ale sistemului. Aceste noi proprietăţi sînt stabilite pe seama optimizării globale.

Cartea se adresează, în primul rînd, specialiştilor din domeniile chimiei teoretice, dar rezultatele şi ideile conţinute în lucrările celor şase simpozioane pot fi utile, de asemenea, cercetătorilor din diversele domenii ale chimiei experimentale şi tehnologice.

C. I. LEPĂDATU

AHMED O. MOKHALLALATI
DAN VÎRTOSU
CONSTANTIN LUCA

Senzor de pH tip M/MO. Utilizarea lui la determinarea CO_2 în celule tip trapă de aer

C.Z: 543.25: 546.264–31

Lucrarea prezintă un senzor de pH pe bază de Pd/PdO, obținut printr-o metodă simplă și reproductibilă, accesibilă tuturor laboratoarelor cu profil analitic. Senzorul poate fi utilizat pentru o gamă largă de măsurători de interes clinic, farmaceutic și biochimic, putînd intra în componența unor celule pentru determinarea CO_2, NH_3 și SO_2. Se prezintă, de asemenea, posibilitatea determinării CO_2 prin utilizarea senzorului de Pd/PdO într-o celulă tip „trapă de aer".

The paper presents a Pd/PdO pH sensor obtained by a simple, reproducible and reliable method, available in common analytical laboratories. A wide range of clinical, pharmaceutical and biochemical measurements are easy to perform by the sensor which is useful in gas sensing probes for CO_2, NH_3 and SO_2. Calibration curves, response times and the influence of aerated solutions are evaluated. Carbon dioxide determination by Pd/PdO sensor in an "air-gap" electrode is presented.

Работа представляет сензор pH на основе Pd/PdO, полученный простым и воспроизводимым методом, доступным всем лабораториям аналитического профиля. Сензор может применяться для широкого диапазона измерений клинического, фармацевесчтикого и биохимического интереса и может входить в устройство ячейки для определения CO_2, NH_3 и SO_2. Представлена также возможность определения CO_2 с применением сензора Pd/PdO в ячейке типа «воздушной ловушки».

În ultimii ani pentru determinările de *p*H, în afară de electrozii de sticlă, sînt folosite și alte tipuri de electrozi, dintre care, electrozii M/MO ocupă un loc important. Este vorba, în primul rînd, de măsurătorile de *p*H, în care probele, prin natura lor, au un volum foarte mic, apărînd astfel necesitatea miniaturizării electrozilor. Deși cunoscută și larg utilizată în prezent, tehnologia miniaturizării electrozilor de sticlă este foarte greu accesibilă, ea fiind folosită, în majoritatea cazurilor, numai de către firmele specializate, comercializarea electrozilor făcîndu-se la prețuri ridicate. În plus, pentru anumite tipuri de analize, este necesar ca electrozii utilizați să prezinte o oarecare elasticitate, situație în care electrozii metalici sînt preferați.

Literatura de specialitate prezintă un număr mare de electrozi de tip M/MO, majoritatea tratînd, însă, electrodul de stibiu, precum și sistemul chinonă — hidrochinonă [1]. În general, însă, electrozii bazați pe sisteme redox care depind de *p*H nu se pot utiliza pe întregul domeniu de potențiale redox întîlnite în mediul apos. Sistemele care utilizează metale platinice ridică probleme deosebite în soluții aerate. În general, se recomandă utilizarea unor metale mai nobile decît stibiul; totuși, trebuie ținut cont de faptul că metalele nobile nu vor forma oxizi care să prezinte o comportare satisfăcătoare. Perley [2] prezintă în acest sens un electrod pe bază de iridiu, dar care manifestă un drift pronunțat al tensiunii date de electrod. Macur [3] a constatat că se pot obține electrozi de iridiu cu performanțe superioare prin oxidarea iridiului la temperatură ridicată, după ce acesta a fost acoperit cu un strat de KOH. Această metodă a fost extinsă la o serie de alte opt metale nobile, considerîndu-se că paladiul duce la rezultatele cele mai bune [4]. Oxidarea paladiului în aer sau oxigen conduce la rezultate nesatisfăcătoare din punctul de vedere al reproductibilității, senzorul prezentînd și drift pronunțat. În cazul utilizării NaOH [5], oxidarea Pd se poate face în aer sau oxigen, la temperaturi cuprinse între 350 și 938°C, rezultatele fiind net superioare. Peste temperatura de 938°C, oxidul se descompune. În principiu, se recomandă să se lucreze [6] cu NaOH la o temperatură de 800°C, timpul optim fiind cuprins între 10 și 20 min.

Lucrarea prezintă realizarea unui electrod Pd/PdO, care a fost apoi utilizat la determinarea bioxidului de carbon, într-o celulă la care procesul de difuziune a gazului printr-o membrană permeabilă este înlocuit printr-o trapă de aer. Deși celula, asemănătoare cu cea utilizată de Ruzicka și colaboratorii [7],

Prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA, chim. DAN VÎRTOSU, chim. AHMED O. MOKHALLALATI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

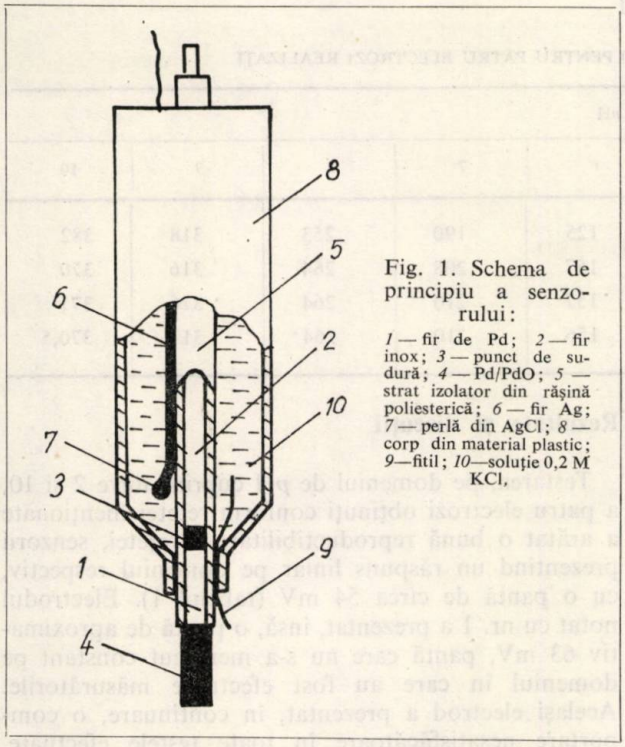


Fig. 1. Schema de principiu a senzorului:
1 — fir de Pd; *2* — fir inox; *3* — punct de sudură; *4* — Pd/PdO; *5* — strat izolator din rășină poliesterică; *6* — fir Ag; *7* — perlă din AgCl; *8* — corp din material plastic; *9*—fitil; *10*—soluție 0,2 M KCl.

prezintă unele inconveniente, ea oferă, însă, avantaje certe, cum ar fi un răspuns rapid, posibilitatea efectuării unor determinări pe probe cu matrice complexă, precum și avantajul realizării ușoare în laborator.

Partea experimentală

Substanțe și reactivi

Pentru realizarea senzorului de *p*H s-a folosit fir de paladiu Johnson, Matthey et Co. și, respectiv, fir de argint Serva.

Rășina electroizolantă de tip poliesteric a fost furnizată de Centrul de Cercetări pentru Lacuri și Vopsele—București.

Toți ceilalți reactivi utilizați au fost de puritate p.a.

Realizarea senzorului Pd/PdO. Pentru realizarea acestui senzor a fost utilizat un fir de Pd cu diametrul de 1 mm și lungimea de 15 mm. Acest fir a fost prins, prin sudură în arc, de un fir din oțel inoxidabil, cu un diametru apropiat de cel al firului de Pd. Cel de-al doilea capăt al firului inox se va utiliza ulterior în realizarea legăturii spre aparatul de măsură.

Capătul liber al firului de Pd a fost introdus, pentru curățire, timp de 30 s, în apă regală, după care a fost spălat în curent de apă distilată și introdus, pentru 30 s, într-o soluție de NaOH 50%. După tratare cu NaOH, firul a fost uscat în curent de azot, pentru a se evita carbonatarea NaOH. Oxidarea s-a efectuat timp de 20 min, la o temperatură de 800°C. După oxidare, firul de Pd prezintă o peliculă foarte aderentă de PdO, de culoare negru-albăstrui. După răcire, firul a fost spălat cu apă distilată și lăsat peste noapte în apă distilată sau într-o soluție-tampon neutră.

Aparent simplă, oxidarea Pd la PdO reclamă, însă, o anumită rutină, formarea unui strat de oxid neuniform sau cu fisuri putînd conduce la performanțe nesatisfăcătoare. De aceea, este util a se proceda la depunerea a două — trei straturi succesive de oxid. În aceste condiții, rețeta prezentată poate fi reprodusă fără ca senzorii să prezinte diferențe în privința caracteristicilor lor.

În continuare, firul spălat și uscat a fost acoperit, începînd de la partea superioară a stratului de oxid (fig. 1) și continuînd pe firul inox, cu un strat izolator de rășină poliesterică. S-a realizat, în acest fel, un electrod de *p*H din Pd/PdO.

Alăturat și lipit de firul de oțel inoxidabil, acum izolat, s-a atașat un fir de argint, căruia la un capăt i s-a depus o perlă de AgCl, după metoda din topitură. Partea superioară a firului de Ag/AgCl a fost lipită și izolată cu rășină poliesterică, în așa fel încît să facă corp comun cu electrodul de *p*H. Firul de Ag/AgCl constituie *electrodul de referință al senzorului.*

Cele două fire au fost introduse într-un tub dintr-un material plastic maleabil la o temperatură nu prea înaltă. Capătul inferior al tubului s-a închis peste firul de Pd/PdO, imediat deasupra stratului de PdO, nu înainte de a se fi introdus în spațiul dintre tub și cei doi electrozi un fir (fitil) hidrofil, care constituie joncțiunea electrodului de referință. Senzorul astfel realizat s-a introdus într-un pahar sau o eprubetă cu soluție de KCl 0,2M, permițînd soluției să urce prin capilaritate în interiorul senzorului.

Realizarea celulei cu trapă de aer. Schema celulei este prezentată în figura 2. Corpul celulei a fost confecționat din sticlă, putîndu-se, însă, utiliza și alte materiale, cum ar fi teflonul. polietilena etc. Cavitatea celulei este cilindrică, avînd diametrul de 20 mm și înălțimea de 25 mm. Celula a fost conectată prin intermediul unui tub capilar, prevăzut cu un robinet la o biuretă, prin care s-a adăugat o soluție de $NaHSO_4$. Agitarea a fost asigurată prin intermediul unei bare magnetice. În timpul deter-

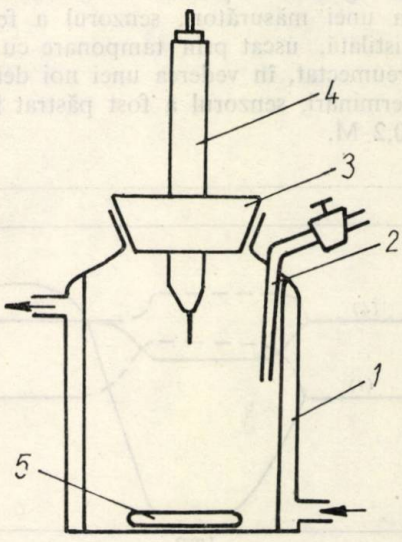


Fig. 2. Schema de principiu a celulei cu trapă de aer:
1 — corp de sticlă cu manta de termostatare; *2* — tub capilar cu robinet; *3* — dop de cauciuc; *4* — senzor de *p*H tip M/MO; *5* — bară magnetică pentru agitare.

Tabelul 1

VALORILE E(mV) PE DOMENIUL DE pH = 2—10 PENTRU PATRU ELECTROZI REALIZAȚI

Electrod	pH								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	—101	—58	—3	59	125	190	253	318	382
2	— 61	—7,5	47	101	157	208	264	316	370
3	— 61	—7	48	102	157	210	264	316	371
4	— 60,5	—7	46,5	101	156	210	264	317	370,5

minărilor, celula asigură izolarea probei față de contactul cu atmosfera.

Umectarea suprafeței senzorului în timpul măsurătorilor s-a făcut cu un electrolit avînd o concentrație de 10^{-1}MNaCl, 10^{-2}M$NaHCO_3$ și 0,1% Triton. În locul Tritonului, drept agent de umectare se poate utiliza o soluție 1% de metilceluloză.

Eliberarea CO_2 s-a făcut cu o soluție de $NaHSO_4$ 1M. Înaintea efectuării fiecărei măsurători, senzorul a fost acoperit cu electrolitul de umectare. Aceasta s-a realizat prin introducerea senzorului într-o cavitate similară cu cea a celulei, cavitate ce conține, însă, un burete îmbibat cu electrolitul de umectare. S-a lăsat senzorul în contact cu buretele circa 1 min, după care acesta s-a îndepărtat, avîndu-se grijă ca pe suprafața senzorului că nu adere picături de soluție.

În timpul cît a durat umectarea, în celulă s-a introdus proba (un volum de maxim 2 ml), după care senzorul a fost așezat în poziția sa în celulă. S-a așteptat stabilizarea semnalului, care, de regulă, durează între 60 și 120 s. În momentul stabilizării semnalului, s-a adăugat 1 ml soluție $NaHSO_4$, agitatorul asigurînd omogenizarea. S-a urmărit ca viteza de agitare să nu fie prea mare, deoarece contactul senzorului cu proba sau acidul, prin stropirea acestuia în timpul agitării, împiedică determinarea. După efectuarea unei măsurători, senzorul a fost spălat cu apă distilată, uscat prin tamponare cu hîrtie de filtru și reumectat, în vederea unei noi determinări. Între determinări, senzorul a fost păstrat în soluție de KCl 0,2 M.

Rezultate și discuții

Testarea, pe domeniul de pH cuprins între 2 și 10, a patru electrozi obținuți conform rețetei menționate a arătat o bună reproductibilitate a rețetei, senzorii prezentînd un răspuns liniar pe domeniul respectiv, cu o pantă de circa 54 mV (tabelul 1). Electrodul notat cu nr. 1 a prezentat, însă, o pantă de aproximativ 63 mV, pantă care nu s-a menținut constant pe domeniul în care au fost efectuate măsurătorile. Același electrod a prezentat, în continuare, o comportare nesatisfăcătoare în toate testele efectuate. Aceste rezultate au fost asociate existenței unor fisuri în stratul de oxid format.

Reproductibilitatea senzorilor realizați s-a situat în limita a 0,07 unități de pH, cu excepția senzorului nr. 1.

Literatura de specialitate menționează o anumită influență a agenților oxidanți sau reducători asupra electrozilor M/MO, subliniindu-se, pentru cazul Pd/PdO, o influență mai mică a agenților oxidanți. Ținîndu-se cont de destinația ulterioară a acestui senzor, aceea de a fi utilizat într-o celulă de determinare a CO_2, s-a considerat util să se observe influența oxigenului (aerului) asupra comportării sale. În figura 3 se prezintă, comparativ, rezultatele obținute pentru senzorii 1 și 4. Determinările au fost efectuate pe soluție-tampon cu pH = 7, în condiții staționare sau de agitare energică, respectiv în timpul și în afara intervalului în care s-a barbotat aer prin soluția de probă. Senzorul nr. 4 a prezentat o modificare a potențialului corespunzătoare la circa 0,1 unități

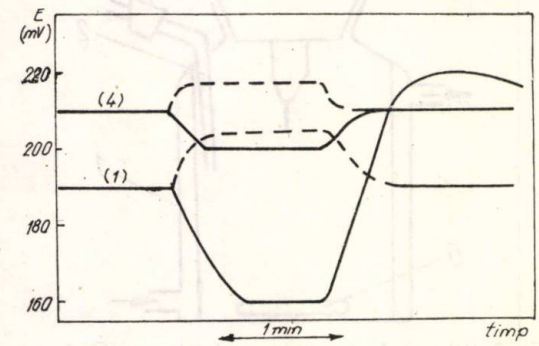


Fig. 3. Influența barbotării aerului (linie continuă) și a agitării (linie punctată) asupra comportării senzorilor nr. 1 și nr. 4 în soluție-tampon cu pH = 7.

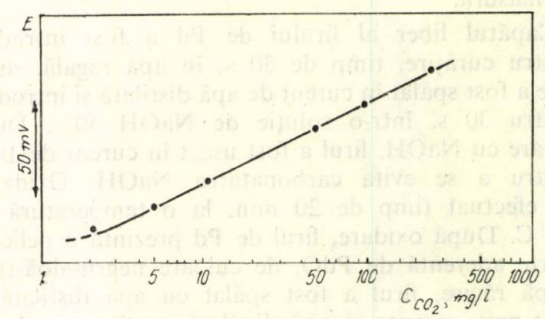


Fig. 4. Curbă de calibrare efectuată pe probe de Na_2CO_3.

de *p*H, revenirea făcîndu-se în mod rapid şi la o valoare a semnalului egală cu cea iniţială, în momentul opririi barbotării.

Pentru senzorul nr. 1, efectul agitării a fost apropiat celui observat în cazul senzorului nr. 4. În schimb, influenţa oxigenului a fost mult mai pronunţată, conducînd la un timp de revenire considerabil mai mare.

Pentru a caracteriza comportarea senzorului în cazul unor salturi de concentraţie, s-au determinat timpii de obţinere a 90% din răspuns (t_{90}), rezultatele fiind prezentate comparativ pentru senzorii nr. 1 şi 4 în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE t_{90} PENTRU ELECTROZII NR. 1 ŞI NR. 4 ÎN FUNCŢIE DE MĂRIMEA ŞI SENSUL SALTULUI DE CONCENTRAŢIE

Electrod	t_{90}, s				
	*p*H=7 → 8	*p*H=6 → 8	*p*H=8 → 7	*p*H=7 → 6	*p*H=8 → 6
Nr. 1	162	177	103	108	147
Nr. 4	98	110	68	72	100

Determinările au evidenţiat obţinerea unor timpi de răspuns mai mici, în cazul determinărilor efectuate pe soluţii-tampon cu valori ale *p*H-ului situate pe intervalul neutru spre slab acid.

Valorile t_{90} au fost şi ele mai mici în cazul unor salturi de *p*H efectuate în sens descrescător.

Influenţa temperaturii a fost testată pe domeniul 20—40°C, constatîndu-se o abatere ceva mai mare decît cea teoretică, comportare care urmează să fie studiată în continuare.

Senzorul astfel realizat a fost utilizat la determinarea bioxidului de carbon, prin măsurători efectuate în celula cu trapă de aer prezentată, obţinîndu-se un răspuns linear pe intervalul 5—250 mgCO_2. În figura 4 este prezentată curba de calibrare a celulei pe domeniul menţionat, folosindu-se, pentru reprezentare, valorile ΔE (mV) (diferenţa între valoarea potenţialului de echilibru înainte de adăugarea soluţiei acide şi valoarea sa finală).

S-au avut în vedere şi situaţii în care proba poate conţine sulfuri alături de speciile CO_3^{2-} sau HCO_3^-, care în mediul acid creat de soluţia $NaHSO_4$ eliberează H_2S. În aceste condiţii, interferenţa H_2S pentru încărcări ce nu depăşesc 10^{-3}M S^{2-} în probă, în cazul unui raport $S^{2-}/CO_3 \leqslant 1$, s-a putut elimina prin utilizarea, la acidulare, a unei soluţii ce conţine $NaHSO_4$ 1M şi $CuSO_4$, 0,5 M.

Celula prezentată oferă avantajul unei realizări uşoare în condiţii de laborator, cu o investiţie extrem de mică, precum şi posibilitatea efectuării unei game largi de analize.

Bibliografie

1. IVES, D. J. G. şi JANZ, G. J., „Reference Electrodes, Theory and Practice", Academic Press. New York, 1961.
2. PERLEY, Ga. A. şi GODSHALK, J. B., Brevet S.U.A., 2416949, 1947.
3. MACUR R. A. Brevet S.U.A. 3726777 1973.
4. GRUBB W. T. şi KING L. H. Brevet S.U.A. 3709810 1973.
5. COUGHLIN J. P. U.S. Bur. Mines. Bull. 35, 1954 p. 542.
6. GRUBB, W. T. şi KING, L. H., Anal. Chem., 52, 1980, p. 270.
7. RUZICKA, J., şi HANSEN, E. H., Anal. Chim. Acta, 69, 1974, p. 129.

Intrat în redacţie: 20.III.1984

recenzii

K. WINNACKER şi KÜCHLER. Chemische Technologie. Band 3. Anorganische Technologie II. 4 Auflage. **Tehnologie chimică. Volumul 3. Tehnologie anorganică II. Ediţia a IV-a.** Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1983, 678 pag.

În cei zece ani ce au trecut de la apariţia ediţiei a III-a a cărţii, s-au produs pe plan mondial şi local schimbări profunde cu influenţe hotărîtoare asupra evoluţiei tehnologiei chimice.

Amplul colectiv de autori ai actualei ediţii a ţinut seama de toate schimbările intervenite cu influenţe hotărîtoare asupra industriei chimice, a operat modificări substanţiale în vechiul text şi a elaborat numeroase capitole şi subcapitole din nou.

Volumul începe cu capitolele ce tratează combinaţiile siliciului şi ale aluminiului în strînsă legătură cu chimia corpului solid, urmate de capitolele conexe privind sticla, ceramica şi cimentul. În capitolul următor sînt tratate produsele pe bază de carbon, cum sînt electrozii din cărbune şi grafit, cărbunele activ, diamantul sintetic şi negrul de fum. Pigmenţii anorganici sînt trataţi amplu într-un capitol distinct. Ţinînd seama de excepţionala importanţă a microelectronicii, în volum a fost introdus pentru prima dată un capitol ce tratează fabricarea, purificarea, doparea şi cristalizarea semiconductorilor. Într-un capitol special sînt expuse amănunţit bazele chimico-tehnice ale producerii combustibililor nucleari şi ale ciclului nuclear, inclusiv tratarea deşeurilor radioactive. Capitolele despre apă şi gazele tehnice (lichefierea şi separarea din amestecuri), importante pentru toate tehnologiile chimice şi pentru orice economie, încheie volumul.

Fiecare capitol începe cu succinte consideraţii istorice şi economice, continuă cu bazele fizico-chimice ale tehnologiei respective, cu expunerea detaliată a tehnologiilor moderne şi cu utilizările produsului sau produselor şi se încheie cu metode de analiză, acte normative, legislaţie şi bibliografia de specialitate. Un index de subiecte de mari dimensiuni uşurează consultarea operativă a cărţii. Acest modern tratat de tehnologie chimică anorganică poate constitui un excelent manual de referinţă, util oricărui specialist din industria chimică.

M. GHERMAN

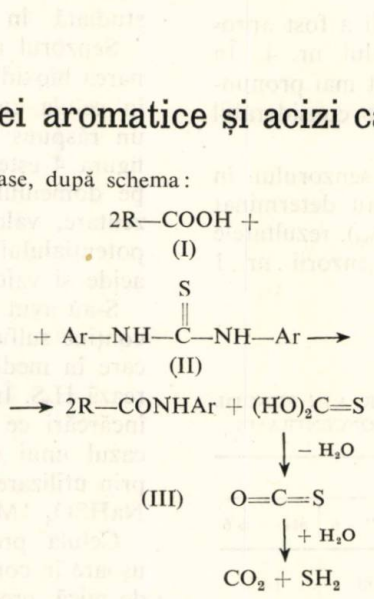
scurte comunicări

CONSTANTIN I. CHIRIAC

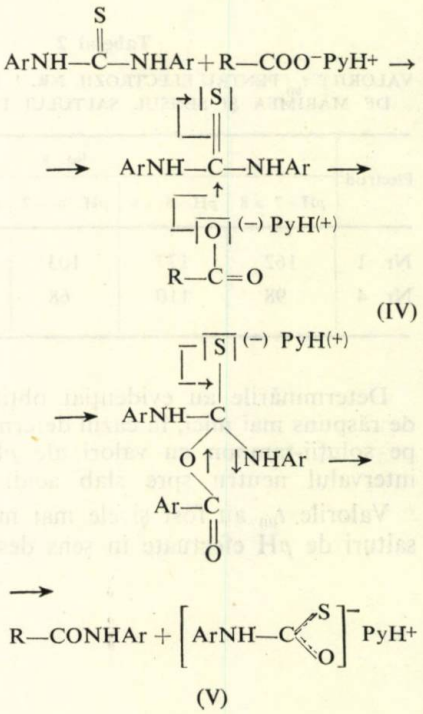
Sinteze de amide din tiourei aromatice și acizi carboxilici

Reacții de schimb între gruparea hidroxilică a unui acid carboxilic și gruparea amino a altor compuși au fost studiate la amide [1, 2], sulfonamide disubstituite [3], sulfamide [4] etc.

În această lucrare, a fost investigată reactivitatea unor tiourei aromatice cu acizi carboxilici, în piridină, ca solvent. De obicei, reacția dintre tiourei și acizi carboxilici are loc la temperaturi de peste 200°C [5]. S-a găsit că folosirea piridinei în reacții de acest gen duce la micșorarea temperaturii de reacție sub 200°C, în jur de 150—165°C. Astfel, prin încălzirea la reflux, timp de 4—5 h, a unei soluții care conține un mol difeniltiouree și doi moli acid benzoic, într-o cantitate mică de piridină, rezultă benzanilidă cu randament bun. Folosirea unui exces de 20% acid benzoic conduce, de asemenea, la mărirea randamentului. Soluțiile de acizi carboxilici în piridină conțin anionul carboxilic ($R-COO^-PyH^+$), care are un caracter nucleofil mai pronunțat [6, 7] și, în consecință, reacțiile de substituție nucleofilă vor avea loc la temperaturi mai joase, după schema:



Se observă că ambele grupe aminice ale tioureii (II) reacționează cu cei doi moli de acid carboxilic (I), rezultînd 2 moli de amidă (III), fapt confirmat de randamentele obținute, care depășesc 50% (tabelul 1). Ca produși secundari rezultă CO_2 și H_2S, prin reacțiile prezentate, similar cu alte cazuri [5]. Acești produși secundari au fost identificați prin reacții clasice: bioxidul de carbon cu $Ba(OH)_2$, rezultînd CO_3Ba, ca precipitat alb, iar hidrogenul sulfurat cu NO_3Pb, rezultînd SPb, de culoare neagră. Din punctul de vedere al mecanismului de reacție, se presupune un atac nucleofil al anionului de carboxilat la atomul de carbon tiocarbonilic electrofil al tioureii, care implică o acilare intramoleculară, printr-o stare de tranziție de patru centre:



(IV)

(V)

Chim. CONSTANTIN I. CHIRIAC, Institutul de Chimie Macromoleculară „P. Poni"—Iași

Tabelul 1

AMIDE OBȚINUTE DIN TIOUREI AROMATICE ȘI ACIZI CARBOXILICI.

Tiouree	Acid carboxilic	Amide[a]		
		Rand.[b], %	p.t.[c], °C	p.t.lit.[d], °C
$(C_6H_5NH)_2C=S$	C_6H_5-COOH	76	160—162	161—162
$(C_6H_5NH)_2C=S$	$p-CH_3-C_6H_4-COOH$	73	144—146	144—145
$(C_6H_5NH)_2C=S$	$p-Cl-C_6H_4-COOH$	69	191—193	193—194
$(C_6H_5NH)_2C=S$	$C_6H_5-CH_2-COOH$	75	114—116	115—116
$(p-CH_3-C_6H_4-NH)_2C=S$	C_6H_5-COOH	81	157—158	157—158
$(p-CH_3-C_6H_4-NH)_2C=S$	$C_6H_5-CH_2-COOH$	77	133—135	135—136
$(p-CH_3-C_6H_4-NH)_2C=S$	$p-CH_3-C_6H_4-COOH$	80	158—160	159—160
$(p-Cl-C_6H_4-NH)_2C=S$	C_6H_5-COOH	62	183—185	185—187

a) Amidele sintetizate au fost identificate prin compararea p.t. și a spectrelor în IR cu cele ale unor mostre autentice.
b) Randamente determinate prin izolarea produșilor bruți și calculate față de tioureea luată în reacție.
c) După recristalizare.
d) Din „Beilstein Handbuch der organischen Chemie".

Din intermediul instabil (V), printr-un mecanism identic, rezultă al doilea mol de amidă.

Explicarea mecanismului de reacție printr-o stare de tranziție ciclică (IV), în reacții similare, este împărtășită de mulți autori [6—12].

În tabelul 1 se prezintă amidele sintetizate prin această metodă. După cum se observă din tabel, randamentele, la amidele obținute, au variat între 62 și 81%.

Partea experimentală

Sinteza C_6H_5—CONH C_6H_4—CH_3-*p*

Într-un balon cu fund conic, se introduc 2,56 g (0,01 moli) (*p*—$CH_3C_6H_4$—$NH)_2$ C=S și 3 g (0,02 moli + 20% exces) C_6H_5COOH. Se adaugă apoi 5 ml piridină anhidră și se refluxează 4—5 ore. După terminarea reacției, soluția obținută (încă fierbinte) se toarnă peste 40—60 ml amestec de apă cu gheață, sub agitare. Se adaugă apoi soluție de NaOH 20% la *p*H = 9—10. Se filtrează, iar precipitatul de amidă rămas pe filtru se spală de trei ori cu cîte 10—15 ml soluție de HCl 10% și de trei ori cu cîte 10—20 ml apă distilată.

Se usucă la vid și prin încălzire la 70—80°C, rezultînd 3,35 g amidă cu p.t. = 155—157°C și randament 81%, calculat față de ureea luată în lucru. După recristalizare din alcool, se obține produsul final, cu p.t. = 157—158°C (p.t. al amestecului cu produs pur obținut printr-o sinteză clasică nu a coborît).

Analiză: găsit: C — 79,49; H — 6,08; N — 6,13%

calculat pentru: $C_{14}H_{13}NO$: C — 79,62% H — 6,11; N — 6,63%.

În condiții similare au fost obținute și calculate amidele prezentate în tabelul 1.

Bibliografie

1. NORIS, J. F. J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1940, p. 1 432.
2. ROE, E. T. J. Amer. Chem. Soc., 71, 1949, p. 2 215.
3. OXLEY, P. PARTRIDGE, N. W., ROBSON T. D., și SHORT, W. F., J. Chem. Soc., 1946, p. 763.
4. KIRSANOV, A. V. și ZOLOTOV, Y. M., J. Gen. Chim. U.S.S.R, **19**, 1949, p. 2 201,
5. RAHMAN, A. și MEDRANO, M. J. Org. Chem. **27**, 1962, p. 3 316.
6. ISELIN, B., și RITTEL, W., Helv. Chim. Acta. **40**, 1957, p. 373.
7. HINE, J. ,,Physical Organic Chemistry", Mc. Graw-Hill Book Co., New-York 1956, p. 453.
8. RING, R. N., și DAVIDSON, D. J. Org. Chem., **27**, 1962, p. 2 428.
9. DAVIDSON, D. J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 376.
10. KHORANA, H. G., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 6 204.
11. STEVENS, C. I., J. Amer. Chem. Soc., 80, 1958, p. 4 065.
12. GOLDSCHMIDT, S., și WICK, M., Liebig Ann., **575**, 1952, p. 297.

Intrat în redacție: 18.V.1983.

recenzii

E. I. HILDEBRAND și A. B. FASMAN: Skeletnîe katalizatorî v Organiceskoi Himii. **Catalizatori pe suport în chimia organică.** Ed. Nauka Kazahskoi, Alma-Ata, U.R.S.S., 1982, 134 pag.

Prin catalizatori pe suport se înțeleg metale fin divizate (cu excepția metalelor alcaline și alcalinopămîntoase) depuse pe suprafața unor oxizi metalici sau acizi (Al_2O_3, Cr_2O_3, SiO_2) și care reprezintă armătura sistemului catalitic. Asemenea catalizatori au o largă aplicație în procesele de cataliză heterogenă din industria chimică organică.

Cartea recenzată reprezintă o sistematizare a materialului bibliografic apărut în literatura de specialitate (lucrări științifice, monografii, brevete) privitor la acest subiect.

În prima parte a cărții, autorii tratează despre structura și proprietățile fizicochimice ale catalizatorilor de tip Raney. Aceștia sînt aliaje ale Al cu metale din grupa a VIII-a, la care se adaugă în funcție de scopul catalitic urmărit, în diverse proporții, alte metale. Din aliajul tip Raney, aluminiul este îndepărtat prin tratarea acestuia cu o bază tare, rămînînd în suspensie, în stare fin divizată, metalul cu acțiune catalitică. Particulele de metal își măresc dimensiunile în timp, de la 10 angstromi la 100 de microni, trecînd prin stadiile de cristal, granulă și aglomerat. În acest fel, datorită porozității sale, catalizatorul are o mare suprafață de absorbție a reactanților aflați în fază gazoasă, de unde rezultă și marea lui putere catalitică.

În partea a doua a cărții este descrisă pe larg metoda hidrogenării catalitice. Deși descoperită de multă vreme, hidrogenarea catalitică își păstrează și astăzi importanța deosebită în sinteza chimică organică, iar în ultimul timp, aria aplicațiilor ei s-a extins enorm, datorită introducerii în industrie a unei largi game de catalizatori pe suport.

Autorii descriu varietatea catalizatorilor pe suport utilizați la hidrogenarea catalitică a hidrocarburilor nesaturate: alchene, diene și acetilene, insistîndu-se asupra condițiilor de lucru pentru obținerea stereospecifică a izomerilor *cis* și *trans*. În continuare se dau detalii tehnologice în legătură cu hidrogenarea catalitică a hidrocarburilor aromatice. Pe lîngă hidrocarburile nesaturate și aromatice, o varietate de clase de compuși organice se pot supune hidrogenării catalitice.

Astfel, autorii descriu condițiile de lucru pentru hidrogenarea alcoolilor nesaturați cu duble legături izolate și conjugate, a alcoolilor acetilenici, a aldehidelor și cetonelor, precum și a acizilor carboxilici și a esterilor lor. De asemenea, prin hidrogenare catalitică epoxizii se transformă în alcooli. Interesante rezultate practice pentru industria alimentară și obținerea uleiurilor de gresare le dau sistemele catalitice pe suport utilizate la hidrogenarea grăsimilor. În acest sens, autorii remarcă cîteva aliaje tip Raney, cum ar fi: Ni—Ti—Al, Ni—Cu—Mo—Al, Ni—Cu—Ce—Al, Cu—Cr—Al.

Introducerea ruteniului în compoziția catalizatorilor pe suport, determină în cazul hidrogenării catalitice a aldehidelor și cetonelor, obținerea într-un procent majoritar a unuia din antipozii optici, realizîndu-se astfel sintezc asimetrice. Faptul acesta își găsește o remarcabilă aplicare industrială în hidrogenarea aldozelor și cetozelor.

Tot prin intermediul catalizatorilor pe suport, furfurolul se poate transforma pe cale industrială, în dehidropiran.

Combinațiile organice ce conțin azot (nitrili, nitroderivați alifatici și aromatici, nitrozoderivați, heterocicli) supuse hidrogenării catalitice dau o mare varietate de produși, accesibili în acest fel în cantități industriale.

Fenolii, alcooli aromatici și derivații halogenați aromatici, supuși hidrogenării catalitice, conduc la materii prime deosebit de valoroase pentru industriile maselor plastice, a medicamentelor și pesticidelor. În sinteza chimică organică, operația de reducere se poate realiza și prin intermediul unor substanțe capabile să cedeze hidrogen în condiții catalitice, așa cum este cunoscută comportarea hidrazinei în reducerea Kijner-Wolff. Catalizatorii pe suport intensifică procesul de reducere cu ajutorul hidrazinei a grupei carbonil sau a grupei nitro. Pe lîngă acest aspect, în partea a treia a cărții recenzate, se iau în considerare și alte tipuri de reacții chimice ce se pot efectua cu ajutorul catalizatorilor de tip Raney, ca deshidratarea și dehidrogenare alcoolilor, conversia hidrocarburilor cu vapori de apă, alchilarea aminelor primare, desulfurarea, hidratarea nitrililor, precum și polimerizarea stereospecifică.

Ultima parte a cărții este rezervată descrierii metodelor practice de pregătire a catalizatorilor pe suport.

Pentru redactarea acestei cărți, autorii au folosit un bogat material bibliografic, din literatura de specialitate.

Toate aceste elemente fac din carte un extrem de util material de îndrumare în domeniul cercetării și utilizărilor catalizatorilor pe suport, necesar deopotrivă cercetătorilor și inginerilor chimiști organicieni.

F. IORDACHE

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Noi acțiuni de restructurare a industriei chimice din țările capitaliste dezvoltate

Acțiunea de restructurare a industriei chimice și de prelucrare a țițeiului se face tot mai resimțită în țările capitaliste dezvoltate, pentru rentabilizarea acesteia.

Dintr-un studiu efectuat în S.U.A., cu privire la evoluția industriei chimice din această țară, pînă la sfîrșitul acestui veac, rezultă, ca principală concluzie, faptul că dacă nu se iau măsuri corespunzătoare de restructurare, în următorii zece ani, se vor înregistra pierderi în valoare cumulată de 150 mrd. dolari.

Autorul studiului, care folosește pentru această acțiune termenul de „restructurare dramatică", atrage atenția asupra faptului că efectul acesteia ar putea duce, în cel mai bun caz, la o dezvoltare anuală a industriei chimice, cu 1,5%.

Oricum, cu excepția biotehnologiei, toate subramurile industriei chimice vor cunoaște indici de creștere sensibil mai reduși decît în deceniul trecut, subliniind faptul că, în această situație, se vor găsi și cei doi principali consumatori de produse chimice din S.U.A., și anume, industria automobilelor și a construcțiilor.

Tot ca urmare a acțiunii de restructurare, S.U.A., ca și alte țări dezvoltate din punct de vedere economic, dar lipsite de materii prime ieftine, va deveni importatoare de produse chimice și petrochimice de mare tonaj, din țările în curs de dezvoltare, care dispun de materii prime ieftine, în cantități mari.

Ca urmare, pînă în anul 1992, comerțul mondial de produse chimice va spori, de la 20%, cît reprezintă, în prezent, din producția chimică mondială, la circa 25%.

Unul din numeroasele exemple de restructurare a industriei chimice din S.U.A. îl constituie hotărîrea companiei Union Carbide privind dezafectarea unei capacități totale de producție de etilenă de 540 000 t/an, prin închiderea a trei instalații de cîte 180 000 t/an fiecare, din care două, amplasate în Texas și una în Louisiana. În paralel, s-a închis și o instalație de 130 000 t/an polietilenă de mică densitate, aparținînd aceleiași companii, precum și a unei instalații de acid acetic, ambele amplasate în Texas. Numeroase instalații industriale de prelucrare a gazelor vor fi dezafectate, în cadrul aceluiași program.

În Spania, unde industria de îngrășăminte chimice este de cîțiva ani subvenționată de guvern pentru a putea supraviețui, cea mai mare organizație sindicală (UGT) a propus guvernului și asociației producătorilor de îngrășăminte un amplu program de reorganizare a industriei de îngrășăminte, pe plan național. Printre măsurile propuse, figurează:

— înființarea unei întreprinderi comerciale unice, care să se ocupe de exportul și importul de amoniac, acid sulfuric și săruri de potasiu;

— menținerea producției de amoniac, la un nivel corespunzător, la 50% din capacitățile de producție instalate și trecerea instalațiilor ce vor rămîne în funcțiune, pe gaze de rafinării;

— în industria acidului sulfuric, reducerea progresivă a capacităților de producție existente, prin închiderea instalațiilor depășite din punct de vedere tehnic și ineficiente din punct de vedere economic, folosirea de pirite concentrate și construirea unor instalații moderne, de capacități mari;

— construirea unei noi instalații de acid azotic;

— reorganizarea distribuției interne a îngrășămintelor, prin reducerea beneficiilor distribuitorilor și prin acordarea de asistență tehnică agricultorilor, pentru utilizarea sortimentelor și cantităților de îngrășăminte strict necesare, în funcție de compoziția solului și de tipul de cultură.

Toate aceste măsuri, care antrenează cele 3 mari companii producătoare de îngrășăminte chimice, precum și alte 8 întreprinderi mai mici, se preconizează că vor duce, în final, la ieșirea din situația actuală, în care producția de îngrășăminte chimice se realizează cu pierderi.

În Franța, programul de restructurare a industriei de îngrășăminte se desfășoară conform etapelor planificate. În paralel, s-au luat și alte măsuri de restructurare a industriei chimice. Astfel, compania chimică de stat Atochem, a cărei pierderi au atins o cifră record de 1,2 mrd. franci (147,5 mil. $) în anul 1983, a întocmit un program de redresare, care include închiderea a două uzine pe valea Rhonului și reprofilarea producției altor uzine pe produse noi de mic tonaj.

În R. F. Germania, compania Hüls a închis o instalație de polietilenă de densitate mare, cu o capacitate de producție de 20 000 t/an, amplasată la Gelsenkirchen și dată în funcțiune în anul 1979. În paralel, compania BASF a închis instalația de polistiren expandat de la Ludwigshafen, cu o capacitate de producție de 60 000 t/an.

La sfîrșitul anului trecut, Comisia Economică a Pieței comune a anunțat că producătorii vest-europeni de fire și fibre sintetice și-au dat acordul pentru reducerea, în continuare, a capacităților de producție cu 365 000 t/an. La această acțiune participă următoarele companii: Enka, Bayer și Hoechst, din R. F. Germania, Courtaulds și ICI, din Anglia, Rhône-Poulenc din Franța, Anicfibre, Montefibre și Snia, din Italia, și Enka, din Olanda. Prin măsurile preconizate, capacitățile de producție a firelor și fibrelor poliamidice, poliacrilice și poliesteri se reduc, în medie, pe piața vest-europeană, cu 18%. Prin aceeași convenție, cele zece firme s-au angajat să nu mai vîndă instalațiile dezafectate unei terțe părți.

În Anglia, cu prilejul unei conferințe cu caracter economic organizată de Federația Britanică a Producătorilor de Materiale Plastice în luna decembrie 1983, un grup de specialiști au prezentat un studiu de perspectivă, privind evoluția producției de produse petrochimice din țările vest-europene, pînă în anul 1990, din care a rezultat că aceste țări nu pot renunța la eforturile de raționalizare a producției ce li se impun, chiar dacă, în prezent, apar unele tendințe de creștere a gradului de utilizare a capacităților de producție, în special la instalațiile de cracare catalitică.

Autorii studiului atrag în mod deosebit atenția asupra faptului, că, în anii 1985—86, industria chimică vest-europeană va începe să piardă importante piețe de desfacere pentru produsele petrochimice, ca urmare a intrării în funcțiune a unor noi instalații în țările Orientului Mijlociu, și propun o serie de măsuri preliminare de restructurare, menite să diminueze șocul pe care zona Orientului Mijlociu îl va produce, în a doua jumătate a acestui deceniu, datorită costurilor mult mai reduse cu care noii producători de produse petrochimice pot concura dramatic țările vest-europene. Printre măsurile preconizate, se propune ca, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, industria petrochimică să-și reducă cu 20% capacitățile de producție în funcțiune. Aceasta cu atît mai mult cu cît actualul export de produse petrochimice al țărilor vest-europene, care reprezintă, în prezent, circa 40% din producție, se intrevede a dispare în întregime. La acest puternic concurent al industriei petrochimice vest-europene se vor mai adăuga, pe piața mondială și alți doi noi mari exportatori, și anume, Canada și Extremul Orient. În anii 1985—86, producția totală de etilenă a acestor regiuni va însuma circa 16% din cea actuală a țărilor vest-europene și va crește, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, pînă la 40%, situație în care confruntarea dintre noii producători și țările vest-europene, pe piața mondială, devine inevitabilă. În tabelul 1, se prezintă o prognoză privind distribuția și influența exportului de produse petrochimice din Arabia Saudită, în anul 1990, asupra consumului acestor produse în S.U.A. și țările-vest europene, precum și ponderea producției Arabiei Saudite raportată la capacitățile de producție din țările menționate.

Din același studiu rezultă că, în țările vest-europene, există și în prezent pentru o serie de produse prea mulți producători ce dețin instalații vechi și mici, care duc la o producție ineficientă chiar și în prezent, în situația în care această industrie nu este confruntată încă cu noi producători care vor pune

Tabelul 1

Produsul	Distribuția exportului %			Ponderea exportului din consumul intern		Totalul produselor, % din capacitatea	
	în S.U.A.	în Europa de Vest	în alte țări	în S.U.A.	în Europa de Vest	din S.U.A.	din Europa de Vest
Polietilenă de joasă densitate	5	20	75	1	3,1	13,3	9,8
Polietilenă de înaltă densitate	10	20	70	0,5	1,6	4,7	6,4
Etilenglicol	20	15	65	3,6	5,9	18,4	32,6
Dicloretilenă	75	—	25	4,0	—	7,0	—
Stiren	75	—	25	5,0	—	7,0	—
Etanol	90	—	10	—	—	8,5	8,5
Metanol	50	15	35	8,6	1,0	22,0	31,6
Uree	—	—	100	—	—	—	—
Sodă caustică	40	—	60	—	—	—	—

în funcțiune instalații noi de capacități mari folosind materii prime ieftine.

Cauzele menționate au generat, în cadrul marilor companii chimice și petrochimice vest-europene, o intensă activitate pe linia realizării de produse noi de mic tonaj cu tehnologii complexe, pentru a orienta industria chimică din țările respective în această direcție.

ECN 1109—1111/1983; Hydroc. Proc. 12/1983. M.L.

Probleme actuale în industria de pesticide

Cu prilejul celui de-al zecelea Congres Internațional de Protecția Plantelor, ce a avut loc în Anglia, la sfîrșitul anului trecut, s-a dezbătut, printre alte probleme, și efectul pesticidelor asupra mediului înconjurător.

Din datele prezentate, se deduc următoarele aspecte:

Pe plan mondial insectele, rozătoarele și microorganismele distrug, în cazul neutilizării de antidăunători, circa 35% din potențialul de recoltă a omenirii dinaintea recoltării, și 48% din acest potențial per total, respectiv, inclusiv în perioada depozitării.

Pentru lichidarea acestor uriașe pierderi, care ar putea priva omenirea de aproape jumătate din recolta anuală de cereale, legume și fructe, se folosesc pe plan mondial, anual, circa 4mil.t de pesticide. Din această cantitate, numai sub 1% își ating ținta, restul de peste 99% rămînînd în ecosistem poluîndu-l.

Din punct de vedere economic, pentru fiecare dolar cheltuit cu fabricarea și aplicarea pesticidelor, se obține un spor de producție estimat la 4 dolari, în acest caclul neintrînd, însă, influența pesticidelor asupra degradării mediului înconjurător și cheltuielile legate de îngrijirea sănătății oamenilor intoxicați cu pesticide, care nu sînt lipsite de importanță.

Din datele prezentate în conferință, rezultă că, pe plan mondial, în fiecare an se intoxică cu pesticide circa 500 000 de oameni, din care circa 5 000 mor, ca urmare a acestor intoxicații. În S.U.A., de exemplu, anual se intoxică cu pesticide circa 45 000 de oameni, din care 3 000 trebuie spitalizați, iar 200 mor. La efectul toxic al pesticidelor sînt expuși, în principal, lucrătorii din instalațiile pentru producerea acestora, cei care le manipulează pe parcursul depozitării și aplicării lor pe suprafața solului, precum și oamenii care mănîncă produse sau beau apă contaminate cu pesticide.

Chiar și în S.U.A., unde se manifestă exigență în ceea ce privește utilizarea pesticidelor, analizele efectuate asupra alimentelor achiziționate din supermagazine, au dovedit că acestea conțin pesticide în cantități detectabile.

Din studii recente, a rezultat că utilizarea exagerată a pesticidelor poate avea un efect negativ asupra producției agricole și asupra calității mediului înconjurător. Astfel, distrugerea unui dăunător cu ajutorul unui pesticid, schimbînd echilibrul natural al biosferei, poate genera dezvoltarea unui alt dăunător, în asemenea proporții, încît să apară necesitatea folosirii unui alt pesticid, pentru distrugerea acestuia.

Insecticidele clorurate pot duce la creșterea sau reducerea reproductibilității animalelor.

Unele pesticide preluate de om prin hrană se pot acumula în diverse țesuturi ale organismului. În sol, pesticidele pot afecta direct sau indirect viața microorganismelor, precum și procesele de descompunere a materiilor organice provenite din moartea acestora, influențînd atît ecosistemul, cît și valoarea nutritivă a solului. În sfîrșit, ele pot modifica natura biochimică a plantelor și a insectelor se ce hrănesc cu acestea.

Estimări recente au dus la concluzia că pierderile provocate în S.U.A., ca urmare a distrugerii plantelor melifere prin utilizarea pesticidelor, pot varia de la 80 mil. pînă la 4 mrd. dolari anual, întrucît efectul direct nu îl constituie numai reducerea producției de miere, ca urmare a distrugerii albinelor, ci și pierderea sau deteriorarea calității recoltelor, datorită nepolenizării plantelor.

De aceea s-a ajuns la concluzia că la aplicarea pesticidelor, în special prin pulverizarea din avion, trebuie luate măsuri deosebite, cu privire la reducerea efectelor negative asupra mediului înconjurător.

Și păsările, mamiferele și peștii sînt supuse intoxicării cu pesticide. Numai în S.U.A., anual, mor între 200 000 și 3 mil. pești otrăviți cu pesticide.

Ca urmare a acestor efecte, se impun pe plan mondial noi măsuri, atît pentru prevenirea intoxicării oamenilor, cît și pentru evitarea distrugerii echilibrului natural din mediul înconjurător.

Pe această linie, se recomandă extinderea cercetărilor, în vederea obținerii unor noi soiuri de plante de cultură, rezistente la insecte și, în special, la acelea care adaptîndu-se biologic noilor condiții, au devenit rezistente la acțiunea acestora în cele două decenii de cînd au început să fie utilizate pe scară largă insecticidele.

O altă măsură ce se impune, în paralel, mai ales în țările slab dezvoltate, constă din instruirea oamenilor ce se ocupă cu manipularea acestora, sau cu folosirea lor în agricultură.

De asemenea, se consideră necesară o acțiune de sever control din partea tuturor statelor, privind aplicarea de pesticide pe propriile lor teritorii.

Producătorii de pesticide trebuie să fie, în conformitate cu propunerile făcute la Conferința menționată, obligați să instruiască temeinic pe consumatori asupra condițiilor și cantităților ce pot fi utilizate pentru ca riscul folosirii acestora să fie minim.

Cercetarea pe linia descoperirii unor noi pesticide lipsite de toxicitate pentru om, și care să aducă modificări minime ecosistemului trebuie extinsă, în vederea reducerii treptate a riscului degradării în măsură crescîndă a mediului înconjurător și a calității vieții umane.

În acest sens, cercetările din domeniul pesticidelor devin tot mai complexe și, implicit, mai costisitoare, dar oricît ar fi de laborioase și de scumpe, ele trebuie dezvoltate, pentru a reduce la minim efectele negative pe care actualele pesticide le-au adus sub o formă sau alta întregii omeniri.

Oricum, problema pesticidelor tinde să capete noi dimensiuni în anii care urmează, ea devenind prin circulația de alimente și, în principal, de cereale, legume și fructe dintre țări, o problemă mondială.

ECN 1110/1983. M.L.

• tehnico-științifice

Noi măsuri de prevenire a ploilor acide

Guvernul S.U.A., ca urmare a dimensiunilor pe care le-au căpătat în ultimii ani efectele nocive ale ploilor acide, a luat noi măsuri pentru reducerea de către industrie a emisiunilor de bioxid de sulf în atmosferă, în cadrul acestora, reducerea costului împiedicării răspîndirii acestei noxe în atmosferă fiind factorul esențial.

Din analizele efectuate, a rezultat că, la arderea cărbunilor în cazane echipate cu arzătoare cu mai multe trepte, în care se injectează și pulbere de calcar, costul unei tone de bioxid de sulf blocat sub formă de sulfat de calciu este de numai 300 $, în timp ce prin instalațiile de desulfurare a gazelor reziduale sau cu ajutorul scruberelor costul unei tone de bioxid de sulf blocat revine la 600 $. Cazane de acest tip sînt experimentate de peste șapte ani în R. F. Germania, dar la debite relativ mici de aburi. În S.U.A., se apreciază că o experimentare a acestora la debite mai mari de aburi, pentru a se decide extinderea lor, va mai dura încă patru ani, respectiv, pînă în anul 1988.

Realitatea este că aceste cazane nu vor constitui unicul mod de prevenire a poluării mediului înconjurător cu bioxid de sulf (deși apare ca cel mai eficient) întrucît ele nu pot bloca decît 50% din sulful existent în cărbunii supuși arderii și, ca atare, nu vor fi utilizate decît în cazul folosirii unor cărbuni cu un conținut relativ redus de sulf.

În cazul folosirii de cărbuni cu un conținut ridicat de sulf, prevenirea formării ploilor acide nu se poate realiza decît dacă tehnologiile aplicate pentru desulfurarea gazelor permit reținerea a cel puțin 90% din bioxidul de sulf format în timpul combustiei, situație în care nu se poate renunța la folosirea scruberelor.

Departamentul Energiei din S.U.A., pune în funcțiune, în California, un cazan experimental de tipul descris, pentru determinarea eficienței acestuia din punctul de vedere al mediului înconjurător, folosind cărbuni cu conținut diferit de sulf.

O altă instalație experimentală, ce va fi pusă în funcțiune tot în acest an, pe baza subvențiilor acordate, atît de Departamentul Energiei cît și de Agenția pentru Protecția Mediului Înconjurător, constă dintr-un cazan pentru arderea cărbunilor, echipat cu un sistem de pulverizare a hidroxidului de calciu fin măcinat în gazele de ardere. Bioxidul de sulf din gaze reacționează cu hidroxidul de calciu, rezultînd o pulbere uscată, care este centrifugată, particulele nereținute la centrifugare fiind separate prin precipitare electrostatică.

În cadrul laboratoarelor de cercetări aparținînd Departamentului Energiei, se mai studiază și alte procedee, care să permită echiparea termocentralelor existente cu echipamentele necesare separării bioxidului de sulf din gazele de ardere. Printre acestea se studiază posibilitatea separării bioxidului de sulf cu ajutorul unui flux de electroni, precum și utilizarea oxidului de cupru pentru reținerea bioxidului de sulf și a oxizilor de azot.

În paralel, se studiază și o metodă de purificare a cărbunelui fin măcinat prin separări fizice, separarea magnetică prezentînd avantajul că permite reținerea integrală a tuturor compușilor anorganici ai sulfului.

Conform aprecierilor făcute de Departamentul Energiei, metodele de purificare a cărbunilor vor putea fi aplicate, începînd din anul 1995.

În anul acesta, se va termina elaborarea legislației privind prevenirea ploilor acide. Printre prevederile date în prealabil publicității, figurează și măsura reducerii emisiunilor de bioxid de sulf în atmosferă, în S.U.A., cu 12 mil. t, pînă în anul 1993.

Hydroc. Proc. 12/1983

M.L.

Necesitatea economisirii energiei generează noi tehnologii în industria îngrășămintelor chimice

Obținerea unui acid fosforic de calitate superioară și foarte concentrat, direct din fosfați de slabă calitate, cu consumuri energetice mai reduse decît prin procedeele convenționale de obținere din fosfor elementar, cu ajutorul cuptoarelor electrice, a devenit posibilă datorită cercetărilor companiei nord-americane Occidental Chemical, care a elaborat un nou procedeu (denumit KPA) în care prețul de cost al acidului este independent de prețul sulfului. Noul procedeu elimină și dificultățile legate de concentrarea acidului fosforic obținut pe cale umedă.

În procedeul KPA, fosfații în amestec cu cocsul și bioxidul de siliciu, în proporții determinate, sînt măcinați într-o moară cu bile și apoi granulați, cu ajutorul unui granulator rotativ. Granulele umede sînt supuse uscării, într-un cuptor cu grătar și, apoi, încălzite la temperatura necesară reacției de reducere a fosfaților la fosfor elementar.

Vaporii de fosfor rezultați din zona în care are loc reducerea fosfaților sînt trecuți peste un pat solid, în care este o atmosferă oxidantă. Astfel, fosforul din vapori arde, în condiții controlate, la pentaoxid de fosfor, cu pătrunderea căldurii de reacție în patul solid, alcătuit dintr-un amestec de fosfați, nisip și cocs, în care aceasta este utilizată pentru a genera cantități suplimentare de fosfor elementar, în fază de vapori, care este, în continuare, oxidat, cu recuperarea căldurii.

Gazele fierbinți rezultate din proces sînt trecute printr-un ciclon, pentru separarea pulberilor și, apoi, introduse într-o instalație de hidratare, pentru obținerea acidului fosforic. Temperatura de lucru a instalației de hidratare este astfel menținută, pentru ca acidul fosforic rezultat să aibă o concentrație de 61% P_2O_5. Compușii fluorului existenți în fosfați rămîn în fază de vapori, de unde se recuperează prin spălarea gazelor reziduale cu ajutorul unei soluții de hidroxid de calciu, cu formare de fluorură de calciu, din care, ulterior, se prepară acidul fluorhidric.

Acidul fosforic de 61% P_2O_5 este supus unei filtrări, pentru separarea pulberilor antrenate.

Acidul rezultat din instalația de hidratare este de o calitate corespunzătoare pentru a fi utilizat la fabricarea tripolifosfatului de sodiu și a altor fosfați anorganici, destinați utilizării lor în industrie. Dacă este necesar, acidul superfosforic poate fi obținut direct în instalația de hidratare, la o calitate superioară, fiind lipsit total de calciu sau magneziu. Conform afirmațiilor autorilor, procedeul KPA prezintă o serie de avantaje economice, în comparație cu procedeele convenționale de obținere a acidului fosforic pe cale umedă. În comparație cu procedeele de obținere a acidului fosforic pe cale termică, prezintă, de asemenea, avantaje, cel mai important fiind reducerea substanțială a consumului specific de energie electrică. În plus, procedeul KPA permite utilizarea unor minereuri fosfatice sărace în fosfați și cu un conținut ridicat de bioxid de siliciu, care, pînă în prezent, nu prezentau un interes în exploatare, întrucît separarea silicei implică cheltuieli suplimentare.

Eficiența economică a procedeului KPA depinde, ca și la alte procedee, de costurile materiilor prime, ale energiei și ale manoperei, ce depind, la rîndul lor, de condiții locale.

În condițiile din Nordul Floridei, în cazul unei instalații cu o capacitate de producție de 73 000 t/an P_2O_5, costul tonei de P_2O_5 (neincluzînd amortizarea) revine la 383 dolari, din care 40% reprezintă costul materiilor prime, 30% costul utilităților și 30% costurile fixe.

În ceea ce privește investiția specifică, aceasta este mai mare decît în procedeele de obținere a acidului fosforic pe cale umedă, dar durata de amortizare este mai mică, întrucît restul cheltuielilor ce alcătuiesc prețul de cost sînt mai reduse în procedeul KPA, în comparație cu cele din procedeele convenționale

de preparare a acidului fosforic pe cale umedă.
Procedeul KPA este, după părerea autorilor, competitiv cu celelalte procedee, în următoarele condiții:
— folosirea unor zăcăminte locale de fosfați, cu un conținut redus în P_2O_5 și care prezintă dificultăți în prepararea acidului fosforic pe cale umedă:
— prețul sulfului sau acidului sulfuric este ridicat;
— prețul aburului este ridicat;
— se urmărește obținerea unui acid fosforic de calitate superioară și foarte concentrat;
— se urmărește eliminarea problemei depozitării sulfatului de calciu.
Tot după aceiași autori, procedeul KPA nu este competitiv în următoarele condiții:
— costul sulfului sau a acidului sulfuric este mic;
— costul energiei este mare;
— costurile cocsului și ale combustibilului sînt ridicate.
Din analizele economice efectuate, rezultă că, în S.U.A. în nordul Floridei, procedeul KPA pentru o instalație de 1000 t/zi P_2O_5 sub formă de acid fosforic tehnic, destinat fabricării îngrășămintelor chimice este avantajos, acest procedeu urmînd să intre în competiție cu procedeul de fabricare a acidului fosforic pe cale umedă, prin extracție cu solvent. Pentru alte zone ale lumii, sînt necesare 0,7 t de cocs. În ceea ce privește, însă, consumurile energetice, procedeul KPA, în schimbul avantajului de a renunța la abur, prezintă dezavantajul unui consum de energie electrică de peste 2,2 ori mai mare și a unui consum important de combustibil.
Dar, acest procedeu, trebuie considerat ca un progres în comparație cu tehnologiile existente și, totodată, un stimul pentru perfecționarea acestora din urmă, în vederea utilizării unor zăcăminte de fosfați din ce în ce mai săraci în P_2O_5, cu un consum de energie tot mai redus.
În industria amoniacului, în ultimul timp, au apărut noi procedee pentru aplicare în instalațiile existente cu ocazia modernizării acestora, axate, în principal, pe reducerea consumurilor de resurse energetice.
Printre acestea este de menționat un nou procedeu al companiei vest-germane Uhde, care constă din schimbarea reactorului de sinteză, echipat cu trei straturi de catalizatori cu curgere axială, cu un reactor similar, cu curgere radială, în vederea reducerii consumurilor energetice.
Prima coloană de sinteză de acest tip a fost pusă în funcțiune pe la mijlocul anului 1983, rezultatele obținute fiind satisfăcătoare.
În anul acesta, îmbunătățiri similare se vor aduce și unei prime instalații similare din Turcia, urmînd ca, în continuare, să fie modificate încă alte două instalații. Compania Foster Wheeler a brevetat și publicat două noi procedee de fabricare a amoniacului, prin oxidarea parțială a materiei prime, cu ajutorul aerului preîncălzit în vederea obținerii gazului de sinteză, și anume, procedeele APO și AM 2.
Amîndouă aceste procedee, în afara unor consumuri energetice mai reduse în comparație cu procedeele convenționale, mai prezintă și avantajul renunțării la o instalație de oxigen existentă la majoritatea instalațiilor de amoniac, la care oxidarea parțială are loc cu ajutorul oxigenului.
Ambele procedee pot fi introduse în instalațiile existente cu prilejul modernizării acestora, folosind la maxim utilajele existente din fabricile de amoniac.
Procedeul APO poate fi utilizat și la obținerea hidrogenului și a metanolului și folosește ca materie primă, atît gazele naturale, cît și hidrocarburi mai grele, reziduuri petroliere, cocs de petrol sau chiar cărbuni.

Tabelul 1

Consumuri specifice	Procedeul KPA	Procedeul WPA/S—X	Procedeul termic
Roci fosfatice 66 BPL, t	3,7	3,8—4,1	3,4
Sulf, t	—	1,0	—
Cocs, t	0,7	—	0,6
Energie electrică, kWh	700	300	6 700
Abur, t	neglijabil	5—10	neglijabil
Combustibil, mil. kcal	3,4	neglijabil	1,3

analize separate, în funcție de costurile locale ale materiilor prime, ale utilităților și ale manoperei.
În tabelul 1 se indică consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de P_2O_5 pentru procedeul KPA, în comparație cu un procedeu de obținere a acidului fosforic pe cale umedă (procedeul WPA/S-X) și cu un procedeu termic.
Datele prezentate pot servi la efectuarea unor analize economice, în funcție de amplasament, pentru determinarea costurilor materiilor prime și ale utilităților. Oricum, din examinarea sumară a acestora, rezultă că, dacă în comparație cu procedeul termic procedeul KPA prezintă un consum de energie electrică de aproape zece ori mai redus, consumul de cocs este cu 15% mai mare, iar cel de combustibil de aproape trei ori mai mare.
În comparație cu procedeul pe cale umedă, procedeul KPA prezintă avantajul eliminării din consum a unei tone de sulf, pe care o înlocuiește cu

La modernizarea instalațiilor existente pentru fabricarea amoniacului, procedeul APO aduce următoarele modificări:
— eliminarea reformerelor primar și secundar și a catalizatorilor respectivi;
— un consum mai redus de catalizatori pe ansamblul instalațiilor;
— un consum mai redus de apă;
— permite adaptarea instalației, în vederea folosirii ca materie primă a unor fracțiuni mai grele.
În cazul unor instalații de amoniac existente, prin modernizarea acestora prin procedeul APO, consumul total de materii prime este estimat la 26,3—29,0 GJ/t, așa încît consumul total de resurse energetice atinge 31,4—32,7 GJ/t. În ceea ce privește restul consumului de utilități, acestea nu depășesc pe cele anterioare modernizării.
Noul procedeu de obținere a gazului de sinteză este competitiv și față de procedeele de reformare cu vapori, datorită atît faptului că instalația este mai simplă, cît și faptului că eliminarea catalizatorului duce la micșorarea rigurozității eliminării sulfului, instalația pe ansamblu devenind astfel mai ieftină și mai ușor de operat.
În procedeul APO, se folosesc următoarele tehnologii:
— procedeul de oxidare parțială Texaco;
— catalizatori de desulfurare și de metanare ICI;
— cuptor de preîncălzire a aerului Foster Wheeler;
— recuperatoare de căldură reziduale Borsig-Sulzer;
— procedeele de eliminarea bioxidului de carbon Selexol și Benfield;
— instalații criogenice Petrocarbon;
— compresoare de aer Sulzer, Mann-GHH;
Cel de-al doilea procedeu, brevetat de Compania Foster Wheeler, și anume, procedeul AM 2 este, în multe privințe, similar cu procedeul APO descris și cu procedeul AVM, aparținînd companiei ICI.
La modernizarea instalațiilor existente pentru fabricarea amoniacului, procedeul AM 2 aduce următoarele modificări:
— saturarea cu condens din proces a materiei prime folosite pentru obținerea aburului;
— reformarea în reformerul primar a numai jumătate din materia primă folosită;
— temperatura de ieșire a gazelor din reformerul primar nu depășește 700°C;
— oxidarea parțială a porțiunii de materie primă nesupusă reformării (în reformerul primar), în reformerul secundar în prezența hidrogenului, rezultat de la reformerul primar;
— utilizarea maximală a utilajelor existente;
La o instalație de amoniac existentă, astfel modificată, consumul total de resurse energetice este de sub 35 GJ/t.
Autorii procedeului susțin că reformarea primară din instalațiile convenționale este ineficientă din două motive:

— căldura de reacție necesară este realizată prin arderea combustibilului, procedeu foarte ineficient;

— reformarea cu vapori necesită o cantitate mai mică de aburi în exces, pentru a preveni depunerile de carbon pe suprafața catalizatorului.

Aceste motive i-au determinat pe autorii procedeului AM 2 să reducă sarcina reformerului primar la 50%, restul de 50% din materia primă introducîndu-se direct în reformerul secundar.

În aceste condiții, se utilizează un exces de aer de 65—200% față de cantitatea de azot stoichiometrică necesară pentru sinteza amoniacului, pentru ca excesul de aer să permită oxidarea parțială a materiei prime nereformate, în reformerul secundar, în prezența hidrogenului din gazele rezultate de la reformerul primar. Gazul de sinteză astfel produs se introduce în instalația criogenică cu un raport de hidrogen: azot de 1,0 pînă la 1,8:1, unde este corectat, la un raport de 3:1, pentru a fi introdus în instalația propriu-zisă de sinteză a amoniacului.

ECN 1110/1983.

M.L.

Noi tehnologii privind chimizarea cărbunilor

Cercetătorii companiei Union Carbide au pus la punct noi catalizatori, pe bază de site moleculare, care permit conversia directă a gazului de sinteză în hidrocarburi lichide, ce pot fi utilizate drept combustibili pentru motoare. Noii catalizatori dau rezultate interesante și în industria chimică.

Cu ajutorul acestora, se pot obține combustibili pentru motoare cu randamente mult mai mari decît prin procedeele convenționale cunoscute pînă acum. Aceste rezultate s-au obținut în cadrul unei cercetări comandate și subvenționate de Departamentul Energiei din S.U.A., a cărei temă a fost elaborarea unor procedee mai economice pentru obținerea de combustibili lichizi pentru motoare, din gaze de sinteză cu un conținut redus de hidrogen, așa cum rezultă din gazeificatoarele moderne ale cărbunilor.

După doi ani de cercetări, s-au obținut la nivel de laborator, direct din gazul de sinteză, cu ajutorul noilor catalizatori, o gamă largă de hidrocarburi lichide, de la benzine la motorine, fiind evitată formarea de fracțiuni mai grele. Autorii noilor catalizatori susțin că rezultatele obținute în fază de laborator sînt semnificative și încurajatoare, dar pentru aplicarea lor pe scară largă industrială mai sînt necesare experimentări suplimentare.

În R. F. Germania, la Oberhausen, s-a hotărît industrializarea procedeului Texaco — îmbunătățit, de gazeificare a cărbunilor, într-o instalație care va prelucra zilnic 700 t/zi cărbune, cu obținerea a 1,2 mil. m³/zi gaze de sinteză, destinate producției de oxoalcooli și de hidrogen. Instalația se apreciază că va costa 222 mil. mărci, din care 50% vor fi suportate de către stat.

În Anglia, Consiliul Național al Cărbunelui a subvenționat construirea unei instalații pilot pentru lichefierea cărbunelui, urmînd ca decizia de trecere la o instalație semiindustrială sau chiar industrială să se ia mai tîrziu, în funcție de eficiența procedeului, în comparație cu alte resurse energetice.

În Franța, se construiește o instalație pilot pentru gazeificarea cărbunilor în pat fluidizat, pe baza procedeului U-gas, care va prelucra 200 t cărbune/zi.

ECN 1108/1983.

M.L.

Un nou procedeu de eliminare a fosfaților din apele reziduale

În apele reziduale, fosfații apar ca impurități din următoarele trei surse: îngrășămintele fosfatice aplicate pe sol, deșeurile menajere și detergenții. Pentru reducerea conținutului în fosfați s-au luat o serie de măsuri, ca înlocuirea parțială a tripolifosfatului de sodiu din detergenți cu acid nitrilotriacetic sau cu zeoliți și limitarea condițiilor de aplicare a îngrășămintelor fosfatice, dar aceste măsuri nu reduc conținutul în fosfați din ape cu mai mult de 50% din cel inițial așa încît a apărut, pentru reducerea, în continuare, a acestui conținut, necesitatea elaborării unui procedeu de epurare, în completarea procedeelor convenționale de epurare a apelor reziduale de celelalte impurități. În acest sens, compania elvețiană Sulzer a pus la punct un procedeu de floculare și filtrare a apelor reziduale în care, prin adaos de săruri de fier și aluminiu, acestea precipită împreună cu fosfații, astfel încît, după separarea precipitatului prin decantare, conținutul de fosfați al apelor astfel epurate nu depășește 1 g/m³. Șlamul separat poate fi utilizat ca îngrășămînt în agricultură. Conținutul în fosfați poate fi redus, în continuare, la 0,14 g/m³ dacă, după tratare și decantare, apele reziduale sînt filtrate lent, prin filtre de nisip, cu o grosime a stratului de pînă la 2 m, în care se reține, practic, fosfații neseparați prin decantare.

Din experimentările efectuate, rezultă că investiția necesară separării fosfaților prin procedeul descris variază între 0,02 și 0,05 franci elvețieni/m³ de apă epurată, iar costul epurării nu depășește 10 franci/1000 m³.

Phosph & Potas 129/1984.

M.L.

Recuperarea căldurii

Apa adăugată la acid sulfuric conduce la reacții chimice puternice, cu degajare de căldură, care poate fi controlată în prezent, și să se obțină o îmbunătățire a pompelor care utilizează căldura reziduală. În astfel de pompe, căldura reziduală este în general utilizată pentru a conduce reacții chimice reversibile, astfel încît să se poată recupera o căldură superioară din produsele de reacție care sînt la temperaturi mai mari decît căldura reziduală intrată în sistem. De asemenea, se consumă numai 5—25% din energia electrică necesară unei pompe electrice. În ultimul an, în S.U.A., societatea Rochet Research Co (RRC) a făcut cercetări care au pus la punct o pompă cu căldură reziduală bazată pe acid sulfuric, de 44 kW, capabilă să furnizeze căldură de proces pînă la 240°C. Acest sistem de pompe utilizează diluarea acidului sulfuric cu apă și apoi concentrarea sa. Acidul sulfuric conținut într-un ciclu închis curge continuu între un generator și un absorber. În generator, acidul diluat este distilat rapid, pentru a obține acid concentrat, cu menținerea acestui vas la presiune scăzută. Acidul concentrat este apoi încălzit (utilizînd aproximativ 30—50% din căldura reziduală totală intrată în sistem) într-un schimbător de căldură, înainte de a intra în absorber, care este la o presiune cu 1,5—2 at mai mare decît presiunea vaporilor de acid. În absorber, vaporii de apă, care sînt produși într-un evaporator (utilizînd 50—70% din căldura reziduală), condensează în acid, îl diluează, și căldura rezultată din diluarea acidului cu căldura de evaporare a apei ridică temperatura acidului diluat cu 20—80°C. Procesul continuă pînă rezultă un echilibru între presiunea soluției de acid și cea din absorber. Presiunea în absorber este controlată fie prin vaporii de apă generați în evaporator, fie prin injecția directă a aburului de calitate superioară la presiune scăzută. Acidul îndepărtat din absorber este apoi alimentat într-un al doilea schimbător de căldură, unde căldura cîștigată este eliberată la temperaturi care sînt mult mai mari decît temperatura căldurii reziduale de intrare. Din cauza diferenței de presiune dintre absorber și generator, acidul se întoarce apoi în generator, unde este reconcentrat. Concentrația actuală a acidului utilizată în sistem depinde de factori, ca: temperatura de ieșire dorită, temperatura căldurii reziduale, temperatura din condensator și temperatura de aplicare. Pentru aplicații unde sînt implicate temperaturi moderate, se utilizează acid diluat 60%, iar dacă sînt necesare temperaturi mai ridicate se utilizează acid diluat 90%.

În circuitul apei, vaporii de apă produși în generator sînt răciți extern și pot fi evacuați sau reciclați în evaporator. După cum s-a menționat, acest sistem a fost încercat utilizînd o unitate de 44 kW. Cînd se utilizează apă la 54—121°C ca sursă de căldură reziduală, 30—50% din energia pe care o conține poate fi recuperată la temperaturi de 66—193°C. Se prevede că utilizînd o sursă de căldură reziduală, de exemplu gaze de coș, la 175°C, temperatura de ieșire poate urca la 240°C. S-a făcut un proiect preliminar pentru o unitate de 586 kW, utilizînd două surse de căldură; o astfel de instalație se presupune că poate fi amortizată în 2—3 ani.

Sulphur, nr. 172, mai-iun. 1984, p. 44.

L.B.

Procedeul Teijin de preparare a fibrelor aramidice

Procedeul Teijin pentru fabricarea fibrelor aramidice cu modul înalt s-a estimat

că este cel mai puțin costisitor, necesitînd investițiile de exploatare și de fabricare cele mai mici dintre cele trei procedee existente: Du Pont, Akzo și Teijin. Într-un studiu privind cele trei procedee s-a constatat că procedeul Kevlar al lui Du Pont, singurul care se utilizează pe scară industrială, are cheltuielile de producție cele mai ridicate. Societatea Eldif susține că în S.U.A. și în Europa piața este dominată de fibrele Kevlar. Fibrele Du Pont sînt preparate dintr-un copolimer obținut din monomerii de clorură de tereftaloil și *p*-fenilendiamină, care reacționează într-un solvent pe bază de hexametilfosforamidă. Costul ridicat al acestui procedeu se datorește costului monomerilor și solventului utilizați și necesității filării fibrelor dintr-o soluție de polimer în acid. Procedeul Enka al Societății Akzo este similar cu cel al lui Du Pont, dar costul este redus oarecum prin înlocuirea solventului cu un amestec mai puțin costisitor, care conține un agent de solubilizare a polimerului.

Procedeul Teijin are un cost mai redus deoarece utilizează un al treilea monomer, eterul 3,4-diaminofenil, care produce un polimer mai ușor prelucrabil.

ECN, nr. 1125 april 1984, p. 15. L.B.

•cooperare-dezvoltare

În Olanda, Societatea DSM a proiectat construirea la Gellen a unei instalații pentru producerea acidului nitrilotriacetic. Instalația va avea o capacitate de 10 000 t/an și va intra în funcțiune în anul 1985. Produsul, fabricat din acid cianhidric, amoniac și formaldehidă, este utilizat în formularea detergenților care nu trebuie să conțină fosfați.

Nitrogen, nr. 149, mai-iun. 1984, p. 11.

L.B.

Al patrulea complex de îngrășăminte din Turcia va fi construit în provincia Cukutova și va costa aproximativ 220 mil. dolari. Complexul va cuprinde instalații pentru producerea a 1 400 t/zi DAP, 1 500 t/zi azotat de amoniu și 1 150 t/zi acid azotic. Se va utiliza rocă fosfatică din Tunisia, iar acidul fosforic și amoniacul vor fi, probabil, importate.

Nitrogen nr. 149, mai-iun. 1984, p. 11.

L.B.

Societatea Wycon Chemical Co din S.U.A. va investi 37 mil. dolari pentru un proiect de extindere a capacității de producere a amoniacului de la Cheyenne, de la 290 la 435 t/zi. Programul implică, de asemenea, construirea unei noi instalații de azotat de amoniu de calitate explozivă, cu o capacitate de 408 t/zi, care va fi suficient de mare pentru a consuma producția crescută de amoniac. Pentru producerea azotatului de amoniu a fost ales procedeul Kaltenbach Thüring. Procedeul include secțiile de neutralizare, perlare și condiționare.

Nitrogen, nr. 149, mai-iun. 1984, p. 11.

L.B.

Societatea Uhde GmbH din R. F. Germania a încheiat un contract cu Societatea Foster Wheeler SPEC din S.U.A. pentru proiectarea și construirea unei instalații de acid azotic pentru societatea Du Pont, la uzinele Sabine River din Orange, Texas. Instalația va intra în funcțiune în anul 1986 și va avea o capacitate de 500 t/zi acid azotic 100%. Proiectul instalației asigură un conținut mic de NO_x în gazele reziduale, care nu va depăși 170 p.p.m. Se vor utiliza procedeul Uhde cu presiune medie și procedeul BASF de reducere catalitică a NO_x.

Nitrogen, nr. 149, mai-iun. 1984, p. 12.

L.B.

În India, instalația de amoniac-uree a societății Rashtriya Chemicals and Fertilizer, de la Thal Vaishet, statul Maharashtra, a intrat în stadiul final de implementare. Întregul complex constă din 2 instalații de amoniac, cu o capacitate de 366 000 t/an N, și 3 instalații de uree, cu o capacitate de 228 000 t/an N. Se vor utiliza tehnologiile Haldor Topsoe și, respectiv, Snamprogetti.

Nitrogen, nr. 149, mai-iun. 1984, p. 12.

L.B.

Societatea Zimmer AG din R. F. Germania a încheiat un contract pentru livrarea de tehnologie și construirea unei instalații pentru producerea poliesterului policondensat în Taiwan, la Tainan. Investiția totală pentru acest proiect va fi de 40 mil. DM. Proiectul instalației incorporează procedeul de policondensare al lui Zimmer, care utilizează un singur reactor cu un disc inelar și va avea o capacitate de producție de 156 t/zi polimer poliesteric, utilizînd ca materie primă acid tereftalic pur și etilenglicol.

Polimerul va fi prelucrat în continuare în fibre. Instalația va intra în funcțiune în anul 1985.

ECN, nr. 126, april. 1984, p. 21.

L.B.

Societatea Du Pont a anunțat că își va extinde capacitatea de fabricare a copolimerilor etilenei cu 50 000 t/an, ajungînd la 450 000 t/an. Extinderile de capacități vor fi utilizate, în primul rînd, pentru a produce copolimeri ca Surlyn și Nucrel. Primul este un copolimer termoplastic al etilenei și acidului metacrilic reticulat cu cationi de sodiu și de zinc. Nucrel este un copolimer al etilenei și acidului metacrilic. Ambele rășini au o utilizare largă, incluzînd containere aseptice de băuturi, ambalaje pentru carne și pentru piele etc. În plus, aceste rășini sînt utilizate pentru producerea de obiecte presate, cum sînt: mingile de golf, ghetele de schi și unele părți de automobile.

ECN, nr. 1126, april .984, p. 21.

L.B.

În Taiwan, Societatea Degussa din R. F. Germania va extinde cu o treime capacitatea de fabricare a silicei de la Ta Yau, care va ajunge la 16 000 t/an, putîndu-se ulterior extinde la 24 000 t/an. Extinderea capacității se datorește cererii crescute de silice pentru industria de cauciuc. Societatea Degussa a proiectat, de asemenea, să construiască în Taiwan o instalație cu o capacitate de 10 000 t/an pentru producerea zeolitului A — un silicat de sodiu și aluminiu, în formă de nămol.

ECN, nr. 1126, april. 1984, p. 22.

L.B.

Societatea Corning Process Systems din Anglia a încheiat un contract, în valoare de 300 000 lire, cu o societate japoneză pentru furnizarea a 2 coloane pentru concentrarea acidului azotic. Instalația se va baza pe un proces tehnologic pus la punct de Corning Process Systems și va cuprinde două coloane de sticlă cu diametrul de 600 mm și înălțimea de 13 m. Fiecare coloană va fi capabilă să producă 50 t/zi acid azotic 98,5%.

ECN, nr. 1125, april 1984, p. 18.

L.B.

La Saint-Fons, Franța, Societatea Rhône-Poulenc Spécialitiés Chimiques va reutila instalația sa de pirocatecol și hidrochinonă, care va beneficia de cercetările tehnice și economice făcute de acest grup. Aceste produse se utilizează ca intermediari chimici pentru sinteze organice.

ECN, nr. 1125, april. 1984, p. 19.

L.B.

Societatea Chemtex Inc. din S.U.A. a semnat un contract cu Hashawani Group din Karachi, Pakistan pentru a construi o instalație de fire poliesterice texturate, cu o capacitate de 6 300 t/an, care va intra în funcțiune în anul 1985. Instalația se va baza pe procedeul ICI și va utiliza acidul tereftalic.

ECN, nr. 1125, april 1984, p. 18.

L.B.

din țările socialiste

UNIUNEA SOVIETICĂ

În anul trecut, industria de îngrășăminte fosfatice a înregistrat importante realizări, ca urmare a punerii în funcțiune a unor noi capacități de producție. Printre acestea, trebuie menționată cea de-a patra instalație de acid fosforic, amplasată la Cherepoveț, ce dispune de o capacitate de producție de 1000 t/zi P_2O_5, construită în colaborare cu firma belgiană Coppée. Alte trei instalații similare, construite pe baza aceluiași procedeu, au fost puse în funcțiune în anii anteriori la Biolorehensc, la Meleuz și la Cherepoveț. Fabricarea acidului fosforic în aceste instalații se realizează prin atacul fosfaților cu acid sulfuric de 93%, acidul fosforic rezultat fiind supus concentrării pentru obținerea unui acid de 54%. Fluorul este recuperat, pierderile de fluor în atmosferă nedepășind 1,5 kg/h.

Acidul sulfuric necesar fabricării de acid fosforic este produs pe platforma de la Cherepoveț, în instalații cu o capacitate totală de producție de peste 2 mil. t/an. Pe aceeași platformă, se obțin, în prezent, peste 765 000 t/an P_2O_5, sub formă de acid fosforic, 520 000 t/an P_2O_5, sub formă de tripolifosfat de sodiu, și peste 2,5 mil. t/an fosfat monoamonic și îngrășăminte complexe.

În Kazahstan, tot anul trecut, a fost pus în funcțiune cel de-al optulea cuptor electric pentru prepararea fosforului galben, cu o capacitate de producție de 60 000 t/an, iar la Bielorehensk, o instalație de acid sulfuric, precum și o instalație de polifosfat de amoniu. La Meleuz, a fost pusă în funcțiune o instalație de fosfat dicalcic și se află în curs de construcție o instalație de mare capacitate, pentru fabricarea de îngrășăminte complexe.

R. P. CHINEZĂ

Între specialiștii agronomi chinezi și cei ai Institutului de Îngrășăminte Fosfatice și Potasice din Canada s-a încheiat, la sfîrșitul anului 1983, un contract de convenție de cooperare științifică, cu privire la studiul eficienței îngrășămintelor potasice în agricultura din China, în vederea determinării cu mai multă exactitate a necesarului acestor îngrășăminte. Acest studiu este necesar în vederea determinării capacităților de producție a exploatărilor de clorură de potasiu din zăcămintele din vestul Chinei, unde rezervele existente permit, în perspectivă, extinderea producției pînă la un nivel de 1 mil. t/an clorură de potasiu, așa încît, în viitor, necesarul de îngrășăminte potasice va fi în întregime asigurat din resurse proprii, renunțîndu-se, astfel, la importul acestora, care, în prezent, se asigură, în principal, din Iordania și din Canada.

R.P. POLONĂ

Un nou procedeu pentru fabricarea îngrășămintelor granulate

Institutul de Îngrășăminte Chimice din R. P. Polonă a elaborat un nou procedeu de fabricare a îngrășămintelor mixte, cu solubilizare lentă în sol, procedeu ce constituie obiectul brevetului nr. 86839. Noul tip de îngrășămînt se prezintă sub formă de granule complet solubile în apă și are proprietăți fizico-chimice superioare.

Prepararea acestuia se face prin măcinarea componenților pînă la particulele de maxim 1 mm, urmată de amestecarea acestora sub forma unui amestec omogen, în care raportul $N : P_2O_5 : K_2O$ este de 1 : 1 : 1.

Amestecul astfel preparat se încălzește, la temperatura de sub 120°C, și se comprimă. Granulele rezultate sînt răcite și sortate, reținîndu-se cele cu mărimea de 1—3 mm. Granulele mai mici și pulberile sînt recirculate la comprimare, în timp ce granulele mai mari sînt supuse măcinării și apoi sortării.

Granulele sortate sînt, apoi, umezite, cu ajutorul unui curent de abur supraîncălzit, care le conferă o formă globulară. Astfel condiționate, pe suprafața lor se pulverizează o pulbere fină de carbonat de magneziu, care reacționează cu fosfatul de amoniu din granule, formînd un fosfat dublu de amoniu și magneziu, ce imprimă îngrășămîntului proprietatea de a avea o solubilitate lentă în sol.

Autorii procedeului afirmă că îngrășămintele astfel preparate au o bună rezistență la umiditate și nu se aglomerează în timpul depozitării.

Un nou procedeu pentru fabricarea fluorurii de cadmiu semiconductoare

În general, fluorura de cadmiu semiconductoare se prepară din fluorura de cadmiu pură (care este un izolator), prin introducerea de impurități sub formă de ioni trivalenți de itriu sau de lantanide, cu ajutorul unui tratament termic corespunzător.

Tehnologiile actuale sînt greoaie și nu permit decît obținerea unor produse cu o rezistivitate constantă de la o șarjă la alta, cu rebuturi mari. Centrul de Cercetări și Producție a Semiconductorilor din Varșovia a pus la punct un nou procedeu pentru obținerea fluorurii de cadmiu semiconductoare, ce constituie obiectul brevetului polonez nr. 115173, care nu mai prezintă inconvenientele menționate. Noul procedeu constă dintr-un tratament izoterm al cristalelor de fluorură de cadmiu pură, dopate cu ioni trivalenți de itriu, în atmosferă de hidrogen, la temperaturi variind între 250 și 400°C. Valoarea rezistivității electrice este reglată prin temperatura folosită și durata de încălzire. Folosind temperaturi de lucru mai reduse decît cele utilizate în procedeele convenționale, noul procedeu evită o răcire bruscă a cristalelor de fluorură de cadmiu, care generează microfisurarea acestora.

Astfel, dacă cristalele de fluorură de cadmiu topite cu 0,25 moli % itriu sînt încălzite în atmosferă de hidrogen, la temperatura de 400°C, timp de 15 min., cristalele rezultate au o rezistivitate de 19 mΩm, iar dacă sînt încălzite în aceleași condiții timp de 30 min., rezistivitatea lor scade la 10 mΩm. Dacă, însă, temperatura de lucru este redusă la 350°C și durata încălzirii la jumătate de oră, menținînd ceilalți parametri identici cu cei din exemplele anterioare, rezistivitatea cristalelor de fluorură de cadmiu rezultate ating 116 mΩm. Fluorura de cadmiu rezultată prin acest nou procedeu este folosită, în Polonia, la fabricarea diodelor cu electroluminiscență.

Valorificarea deșeurilor rezultate de la presarea pulberilor de rășini fenolformaldehidice

Deșeurile rezultate de la presarea produselor confecționate din rășini fenolformaldehidice nu aveau, pînă în prezent, nici o utilizare, ele reprezentînd, în funcție de forma matriței și de mărimea produsului finit, 5—30% din cantitatea de pulberi supusă presării.

Cercetătorii Institutului Central de Mine de la Katowice au pus la punct un procedeu de folosire a acestor deșeuri la fabricarea cărbunelui activ, care, prin calitățile sale, nu se deosebește de unele sorturi de cărbune activ, obținut prin procedee convenționale. Pentru fabricarea acestui nou tip de cărbune activ, deșeurile de bachelită sînt măcinate, la dimensiuni de 5—30 mm, și carbonizate, la temperatura de 950°C. Semicocsul astfel obținut este măcinat și sortat, pentru a obține două sorturi de granule, și anume, de 0,5—1,5 mm și 3—6 mm.

Fiecare sort este apoi activat, la temperatura de 800—850°C, prin introducerea de vapori de apă în doze constante, timp de 1—3 h.

În cazul sortului de 0,5—1,5 mm, activat la o temperatură de 800°C și avînd o permeabilitate la apă de 0,9 g/cm³, puterea de adsorbție a vaporilor de benzen și clorură de etil este egală cu cea a cărbunilor activi obținuți prin procedeele convenționale.
Suprafața specifică a cărbunilor activi rezultați prin valorificarea deșeurilor de bachelită variază, în funcție de granulație și de parametrii de activare, între 370 și 924 m²/g, iar puterea de adsorbție a vaporilor de benzen, de la 36 la 90 g/dm³ și de clorură de etil, de la 8 la 35 g/dm³.

Valorificarea deșeurilor de la fabricarea fenolului, prin procedeul cumen

La fabricarea fenolului prin procedeul cumen, rezultă, ca deșeuri, gudroane greu de valorificat, care reprezintă, pe plan mondial, cantități de ordinul sutelor de mii de tone, anual.
Această problemă a fost cercetată în cadrul Institutului de Chimie Industrială din Varșovia, care a pus la punct mai multe procedee de valorificare a deșeurilor rezultate de la fabricarea fenolului.
Unul din acestea constă din extragerea gudroanelor fenolice, și anume, a paracumilfenolului și a acetofenonei. Paracumilfenolul este un fungicid foarte activ și puțin toxic și poate fi utilizat la protejarea lemnului, a pielii, a țesăturilor și a plantelor. El poate fi utilizat, de asemenea, la fabricarea de adezivi și de antioxidanți pentru uleiuri și elastomeri. Pentru separarea lui, gudroanele sînt introduse într-un reactor cu serpentină, în care se încălzesc împreună cu un catalizator (acid sulfuric sau acid paratoluensulfonic), la temperatura de 67°C. În aceste condiții, dimerii alfametilstirenului se descompun, iar fenolul este alchilat cu monomerul în paracumilfenol, proporția de paracumilfenol în gudron atingînd pînă la 60%. Produsul brut rezultat este introdus într-un evaporator cu peliculă, iar vaporii rezultați sînt introduși într-o coloană, de unde se separă un paracumilfenol tehnic, de 90—95%, precum și o fracțiune de dimeri ai alfametilstirenului.
Fracțiunea rămasă trece printr-o a doua coloană, din care se separă acetofenona, la o concentrație de 70%, de un amestec de fenol-hidrocarburi, ce se reintroduce în instalația de fenol. Pentru obținerea paracumilfenolului la o concentrație de 99,9%, produsul rezultat din prima coloană se recristalizează, dintr-o fracțiune petrolieră.

Un nou procedeu pentru fabricarea bisfenolului

La Institutul de Sinteză Organică din Polonia, s-a pus la punct un procedeu de obținere a bisfenolului A, care face obiectul brevetului polonez nr. 124542 și care, în comparație cu procedeele convenționale, asigură o reducere a consumului specific de fenol cu 15—20 kg/t. Procedeul constă din condensarea fenolului cu acetona, în prezența unui catalizator acid, de tipul schimbătorilor de ioni (de exemplu copolimerul stirenului sulfonat cu divinil benzenul). Pentru obținerea bisfenolului, amestecul de fenol și acetonă este supus unei circulații forțate, multiple, prin straturi groase de catalizatori (de la 5 la 20 m). Procesul decurge în trei faze. Într-o primă fază, amestecul celor doi reactanți este trecut printr-un prim strat de catalizator, cu formarea bisfenolului A într-o proporție relativ scăzută.
În cea de-a doua fază, amestecului de reactanți i se adaugă o nouă cantitate de acetonă, pentru menținerea acesteia la concentrația necesară.
În cea de-a treia fază, amestecul se trece prin noi straturi de catalizatori, prin circulație forțată, pînă cînd concentrația în acetonă scade în amestec la sub 5%.
Fiecare strat catalitic este împărțit în două zone, între care se află montate duzele de injecție ale amestecului de reactanți. Temperaturile de lucru în fiecare fază sînt următoarele:

— 60—65°C, în prima fază;
— 65—90°C, în a doua fază;
— 70—95°C, în a treia fază.

Autorii procedeului susțin că selectivitatea catalizatorului folosit este cu circa 3% mai mare decît a celor utilizați în procedeele convenționale.

Noi catalizatori pentru industria de sinteză organică

În Institutul de Chimie Industrială din Varșovia, se desfășoară o amplă activitate de cercetare pe linia realizării unor noi catalizatori, destinați industriei de sinteză organică. Dintre aceștia, este de semnalat un catalizator pe bază de oxid de vanadiu, destinat oxidării parțiale a hidrocarburilor și, în special, oxidării orto-xilenului la anhidrida ftalică. Acest nou catalizator, care constituie obiectul brevetului polonez nr. 114025, se prepară prin fixarea pe un suport poros a compușilor activi, sub formă de suspensie apoasă, a compușilor de vanadiu, titan și stibiu, cu adaos de azotat de argint, ca promotor. Catalizatorul brut astfel obținut este deshidratat și, apoi, activat, la o temperatură de 400—500°C. Masa activă conține 30—60% pentoxid de vanadiu, 30—60% bioxid de titan și 5—15% trioxid de stibiu. Acești oxizi, înainte de a fi amestecați și introduși sub formă de suspensie apoasă pe masa suportului, sînt măcinați, pînă la o dimensiune de maxim 0,063 mm.
Procedeul descris prezintă marele avantaj că, în timpul deshidratării și activării, nu duce la degajarea unor gaze nocive, așa cum duc catalizatorii convenționali, preparați din săruri care se descompun la încălzire.
Un alt catalizator, realizat de același institut și care face obiectul brevetului polonez nr. 114024 este catalizatorul convențional necesar fabricării sulfatului de hidroxilamină, activat cu ajutorul unei soluții de sulf dizolvat în dimetilformamidă. Efectul acțiunii de activare, respectiv, de creștere a selectivității catalizatorului depinde de cantitatea de sulf adăugată, raportată la cantitatea de platină din catalizator, cantitatea optimă de sulf fiind de pînă la 5% față de platină. În aceste condiții, gradul de conversie a oxizilor de azot în sulfat de hidroxilamină este de 50%, iar în amoniac de 6%.
Un avantaj suplimentar al acestei metode de activare constă în faptul că aceasta se poate face, fie prin metoda descrisă înainte, de sinteză a sulfatului de hidroxilamină, fie prin utilizarea suspensiei de soluție de sulf în dimetilformamidă, în acid sulfuric, chiar în timpul sintezei.

M.L.

Tech. Pol. 4/1983

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Calculul randamentului cuantic pentru formarea electronilor hidrataţi în fotooxidarea hexacianoferatului (II) şi a pentacianotributilfosfinoferatului (II). Autorii relatează despre un studiu al producerii fotolitice a electronilor hidrataţi din soluţii conţinînd ioni de hexacianoferat (II) şi pentacianotributilfosfinoferat (II). Au fost efectuate experienţe staţionare de iluminare utilizînd ioni de NO_3^- şi IO_3^- drept consumatori de electroni pentru a obţine randamentele cuantice (Φ_e). Randamentul cuantic limită al complexului pentaciano este mai scăzut ($\Phi_e = 0{,}4$) decît cel al ferocianurii ($\Phi_e = 0{,}66$). În cazul primului compus, complexul fotooxidat este redus de ionii de cianură în reacţie termică.

HORVÁTH, A. şi PAPP, S., Acta Chim. Hung., **115**, nr. 4, apr. 1984, p. 415—427. A.W.

Starea de metal înalt dispersă. Pentru tratarea teoretică a stării înalt disperse la nivel atomistic se poate pleca de la chimia cuantică a moleculelor (metoda ascendentă), respectiv de la fizica cuantică a corpurilor solide. Pe prima cale se pot cuprinde cuiburi (clustere) metalice cu un număr de atomi de pînă la 1000, în timp ce pe calea a doua, agregate de mii de atomi. Prin intermediul unor modele analitice de cuiburi (clustere) se poate descrie domeniul de tranziţie. Pentru utilizarea practică a metalelor în starea înalt dispersă, un rol determinant îl joacă printre altele studiile pe sisteme de metal—purtător: formarea de germeni, creşterea, sinterizarea, redispersarea, interacţiunea metal—purtător, dependenţa de gradul de dispersie a activităţii/selectivităţii catalitice etc. Înţelegerea cuprinzătoare a proceselor elementare dintre adsorbant şi adsorbent este considerabil favorizată de calculele de chimie cuantică optimizatoare ale sistemelor model.

FRITSCHE, H.-G., KADURA, P., KÜNNE, L., MÜLLER, H., BAUWE, E., ENGELS, S., MÖRKE, W., RASCH, G., BIRKE, P., SPINDLER, H., WILDE, M., LIESKE, H. şi VÖLTER, J., Z. Chem., **24**, nr. 5, mai 1984, p. 169—179. A.W.

Interacţiuni interatomice în metale. Funcţiile de potenţial energetic interatomic sînt modelate teoretic pentru a simula structura internă a unui cristal solid. Ele reprezintă interacţiunile mutuale dintre atomii solidului şi sînt utilizate la calcularea teoretică a proprietăţilor acestuia. O pereche centrală de funcţii de potenţial este o presupunere rezonabilă şi convenabilă şi de aceea au fost propuse multe asemenea funcţii. Sînt discutate trei potenţiale interatomice: (Morse, Rydberg şi Ashcroft) şi sînt analizate concordanţele cu comportarea mecanică observată la metalele simple. Se încearcă explicarea diferenţelor între rezultatele experimentale şi cele teoretice şi se sugerează o abordare semiempirică pe baze mecano-cuantice pentru stabilirea funcţiilor de potenţial.

MITRA, A.K. şi SENGUPTA, P. K., J. Scient. Ind. Res., 42, nr. 12, dec. 1983, p. 682—685. T.S.

Studii asupra hidraţilor de săruri pentru stocarea de căldură latentă. 6. Influenţa preîncălzirii asupra cristalizării acetatului de sodiu trihidratat din soluţii apoase cu ajutorul unei cantităţi mici de fosfat disodic. Acetatul de sodiu trihidratat, $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$, a atras recent atenţia ca foarte bun material de stocare de căldură, avînd o mare căldură latentă de topire (264 J/g). În stare pură, se topeşte subrăcit la temperaturi mult mai scăzute decît punctul lui de topire (58,4°C). Recent, unul din autorii articolului prezentat, împreună cu colaboratori, au studiat influenţa preîncălzirii asupra cristalizării $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$ din soluţii apoase conţinînd $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ drept catalizator de nucleaţie şi au stabilit că acest catalizator începe să fie degradat în ceea ce priveşte capacitatea de nucleaţie cînd este preîncălzit la circa 81°C şi că temperatura la care catalizatorul începe să fie degradat în ceea ce priveşte capacitatea de nucleaţie creşte cînd creşte concentraţia de CH_3CO_2Na a soluţiei. Rezultatele au fost explicate pe baza modelului de adsorbţie cristalină propus de Richards. Articolul de faţă descrie influenţele temperaturii şi duratei de preîncălzire asupra nucleaţiei cristaline a $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$ din soluţii de acetat de sodiu conţinînd mici adaosuri de $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$. S-au folosit trei concentraţii de soluţii de acetat de sodiu: 58,0, 60,3 şi 62,8% greutate. S-a constatat că în soluţia de 60,3% $CH_3CO_2Na\ 3H_2O$, catalizatorul de nucleaţie începe să fie dezactivat prin preîncălzire la 81°C, această temperatură crescînd pe măsură ce concentraţia soluţiei în CH_3CO_2Na creşte. Rezultatele obţinute sînt comparate cu cele înregistrate în cazul folosirii $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ drept catalizator de nucleaţie şi sînt discutate în lumina modelului de adsorbţie cristalină.

WADA, T. şi MATSUO, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 2, febr. 1984, p. 561—563. E.B.

Sulfat de sodiu dopat cu vanadat de sodiu şi un sulfat de pămînt rar ca electrolit solid pentru un detector de dioxid de sulf gazos. Influenţa dioxidului de sulf exhaustat din termocentrale şi automobile asupra mediului înconjurător a devenit o problemă serioasă. În special, ploile acide rezultate prin absorbţia dioxidului de sulf şi dioxidului de azot de către apă pot fi foarte dăunătoare. Recent, au fost efectuate cercetări pentru a se utiliza sulfatul de sodiu ca electrolit solid pentru un sensor de SO_2 gazos, dar în practică, transformarea de fază de la Na_2SO_4—III (faza la temperatură joasă) la Na_2SO_4—I (faza la temperatură ridicată) reprezintă un obstacol serios. În plus, conductivitatea electrică şi greutatea de a obţine echilibrul SO_2—SO_3 la suprafaţa electrolitului reprezintă alte dezavantaje. Pentru îmbunătăţirea proprietăţilor electrice şi termodinamice, sulfatul de sodiu a fost dopat cu cationi mono-, di- şi trivalenţi. Într-un studiu anterior, autorii au dopat sulfatul de sodiu cu $NaVO_3$ şi $Ln_2(SO_4)_3$, unde Ln = Eu şi Pr, şi au găsit că nu se produce transformare de fază, se menţine o fază similară Na_2SO_4—I şi conductivitatea electrică creşte. În prezentul studiu este examinată influenţa dopării sulfatului de sodiu cu sulfaţi de pămînturi rare şi cu vanadat de sodiu asupra conductivităţii electrice şi transformării de faze a sulfatului de sodiu. De asemenea sînt discutate rezultatele măsurătorilor de forţă electromotoare în cazul folosirii Na_2SO_4—$NaVO_4$—$Ln_2(SO_4)_3$, unde Ln = Pr şi Y, ca electrolit pentru celule de concentraţie de SO_2 gazos. S-a constatat că valorile experimentale sînt în bună concordanţă cu cele calculate.

IMANAKA, N., ADACHI, G. şi SHIOKAWA, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 3, mart. 1984, p. 687—691. E.B,

Spectroscopia de masă a monomerilor vinilici pe bază de acid stearic. Se discută spectrele de masă a şase monomeri vinilici derivaţi de la acidul stearic, în privinţa influenţei mediului chimic asupra schemei lor de fragmentare. Monomerii vinilici studiaţi au fost reprezentanţi ai următoarelor grupe: esteri vinilici ($R-CO-O-CH= = CH_2$), esteri alilici ($R-CO-O-CH_2-CH = CH_2$), esteri acrilici ($RCH_2O-CO-CH = CH_2$), esteri metacrilici ($RCH_2O-CO-C[CH]=CH_2$),, eteri alilici ($RCH_2OCH_2 \cdot CH=CH_2$) şi eteri vinilici ($RCH_2OCH=CH_2$), unde R este $CH_3(CH_2)_{16}$. Schemele de fragmentare ale acestor molecule au fost studiate de autori la energii ale fasciculelor de electroni de 15, cît şi de 70 eV. ţinînd seamă că în literatura studiată de ei se relatează că, la o energie a fasciculului de electroni de 70 eV, picurile corespunzătoare fragmentelor cu oxigen sînt în general mai puţin proeminente decît cele corespunzătoare fragmentelor de hidrocarbură; în schimb, dacă spectrele de masă sînt determinate la o energie de 15 eV, picurile corespunzătoare fragmentelor conţinînd O sînt intensificate, pe cînd cele corespunzătoare fragmentelor de hidrocarburi sînt atenuate.

SITARAMAM, B. S., KRISHNAMURTI, N., CHATTERJEE, P. C. şi SIVASAMBAN, M. A., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **86**, nr. 4, apr. 1984, p. 151—158. A. W.

Soluții solide de hidroxiapatite de Ca+Ba+Cd. S-au studiat spectrele în IR ale hidroxiapatitelor mixte de Ca—Ba—Cd în domeniul 4000—200 cm^{-1} și s-a stabilit repartiția probabilă a benzilor. Introducerea Ba^{2+}/Cd^{2+} în hidroxiapatită de calciu determină formarea soluțiilor solide. Analiza spectrelor în IR ale probelor a arătat că vibrațiile care corespund la ν_4 ale ionilor $PO_4^{2\pm}$ și ν_1 și ν_2 ale OH^- sînt deplasate la frecvențe mai scăzute datorită efectului energiei de legătură și masei atomice rezultate prin substituirea Ca^{2+} prin Ba^{2+}/Cd^{2+}. Se observă, prin microscopie electronică, creșterea dimensiunii cristalelor. Solubilitățile soluțiilor solide de hidroxiapatite mixte determinate în domeniul de *p*H 5,0—8,0 descresc cu creșterea *p*H-ului solventului. Aceasta se datorează ionilor fosfat dizolvați, care funcționează ca acceptori de proton. La un *p*H dat, solubilitatea probelor crește cu creșterea conținutului molar de bariu și cadmiu în hidroxiapatite mixte.

PANDEY, H. CH., PATEL, P. N. și CONDRATE, R. A., J. Indian. Chem. Soc., 60, nr. 11, noiem. 1983, p. 1083—1026. T.S.

Studii în IR asupra formării carbamatului de amoniu la temperatură scăzută. S-au reexaminat două tipuri de spectre în IR observate în timpul formării carbamatului de amoniu, $NH_4^{\pm}NH_2CO_2^-$, prin reacția dintre amoniac și CO_2 în stare solidă la temperatură scăzută. Cu toate că în lucrări anterioare aceste spectre au fost atribuite formelor amorfe și cristaline ale carbamatului de amoniu, noile date sugerează că ele sînt datorate $NH_4^{\pm}NH_2CO_2^-$ și precursorului său instabil, $(NH_3)_2CO_2$. S-au putut distinge formele amorfe și cristaline ale carbamatului de amoniu comparînd sistemele NH_3/CO_2 și $NH_3/CO_2/H_2O$. Se produce un transfer de ioni de hidrogen în diamoniacați la circa —80°C pentru NH_3/CO_2 și la aproximativ —40°C pentru $NH_3/CO_2/H_2O$.

HISATSUNE, I. C., Can. J. Chem., 62, nr. 5, mai 1984, p. 945—948. T.S.

Polimeri sintetici lineari. 42. Dependența rotației optice și a punctului de topire al oligo-L-lizinelor de masa moleculară relativă. Pe baza datelor lui van der Schee și Tesser, s-a studiat variația rotației optice specifice ([α]) și a punctului de topire reciproc ($1/T_{M.p.}$) la oligo-L-lizinele blocate și deblocate cu sarcină, funcție de masa moleculară relativă reciprocă (1/M). S-a stabilit că, în condițiile experimentale date, oligo-L-lizinele se găsesc în soluție apoasă la 22°C sub forma unor spirale aleatoare, în acest caz existînd o relație lineară între [α] și 1/M. Valoarea calculată a incrementului rotației optice moleculare la unitatea de repetare -L-lizină,HCl este egală cu —104,0°. Oligomerii de -L-lizină (Boc) cu diferite grupe finale blocate formează în acid acetic la 22°C o structură secundară, deoarece în acest caz apare o deviație de la linearitate. Relații lineare similare au fost găsite între valorile $1/T_{M.p.}$ ale oligomerilor -L-lizină (Boc) cu diferite grupe finale blocate și 1/M. Pentru valoarea limită a punctului de topire a seriilor omoloage de poli-L-lizină (Boc) s-a obținut valoarea de 282,4°C.

GÉCZY, I., Acta Chim. Hung., 115, nr. 4, apr. 1984, p. 345—350. A.W.

Determinarea coeficienților de difuziune a unor săruri de Ni, Co, Mo, Pd, Pt cu ajutorul metodei cu diafragmă. În procesul de impregnare a suportului de catalizator cu soluția de sare a metalului activ din punct de vedere catalitic, prezintă o mare importanță practică viteza de difuziune a soluției metalice în masa poroasă a suportului. În vederea stabilirii condițiilor optime de impregnare, s-au determinat coeficienții de difuziune la temperatura de 25°C, în soluții apoase, de alcool etilic și de acetonă, ale următorilor compuși metalici: $NiCl_2$; $PdCl_2$; H_2PtCl_6; $CoCl_2$; $Co(NO_3)_2$; $Co(HCOO)_2$; $(NH_4)_2MoO_4$. Concentrația sărurilor în soluții era de 0,02—0,1 mol/l. S-au stabilit că pentru toate sărurile cercetate, valorile coeficienților de difuziune sînt apropiate.

HANIKA, J., KOKAISL, V. și BAUSTEINOVA, N., Chem. Prům., 34(59.) nr. 5, mai 1984, p. 238—240. G.G.

Studii electrochimice ale sistemelor redox: Fe^{3+}, Fe(III) -complex, Cu^{2+}, Cu(II)-complex-metabisulfit de sodiu folosite ca inițiatori de polimerizare a acrilamidei în mediu apos. Au fost studiate mai multe sisteme redox de tipul arătat în titlu, potențiometric și potențiodinamic, în vederea posibilității de a iniția polimerizarea acrilamidei într-un mediu apos. Drept complexant s-a utilizat un ansamblu de amine carboxilate cu o grupă iminodiacetică ca element principal. S-a putut constata influența introducerii de substituenți noi și mai ales a unor noi grupe iminodiacetice, precum și influența unor anumite particularități în structură sau a unor factori sterici asupra capacității complexanților de a produce complecși și asupra stabilității complecșilor astfel formați. În toate aceste cercetări s-a constatat o dependență, în general regulată și clar manifestată, a stabilității complecșilor. Metodele electrochimice menționate și electroliza la potențial controlat au permis să se propună mecanismul de reacție cel mai probabil în sistemele de inițiatori.

CVETKOVSKA, M., GRČEV, T. și PETROV, G., Creat. Chem. Acta, 57, nr. 2, 6 apr. 1984, p. 201—218. A.W.

Bromurarea anisolului și a anisolilor parasubstituiți. Bromul lichid este dificil de manipulat așa încît este mult mai convenabilă bromurarea compușilor aromatici cu un agent de bromurare ca N-bromsuccinimida (NBS). S-a studiat cinetica de bromurare a anisolului și anisolilor parasubstituiți cu NBS în prezența $HClO_4$/NaOAc și $Hg(OAc)_2$ în 50% HOAc apos. Bromurarea cu NBS pură poate fi urmată de adiția inițială a $Hg(OAc)_2$ care împiedică acumularea bromului în sistem. Reacția este catalizată de $AgClO_4$. Din diagrama Hammett rezultă o constantă a vitezei de reacție de —7,85 pentru bromurarea catalizată cu Ag^+. Cînd conținutul de apă din soluția de HOAc crește de la 0 la 60% (v/v), constanta de viteză crește de 20 ori pentru reacția *p*-nitroanisolului (PNA) cu NBS. Analiza produselor reacției PNA—NBS catalizate cu Ag^+, prin cromatografie de gaz — lichid, conduce la 2-brom-4-nitroanisol ca produs unic.

SRINIVASAN, S. P. și GNANAPRAGASAM, N. S., J. Indian, Chem. Soc., 60, nr. 10, oct. 1983, p. 953—957. T.S.

Oxidarea benzamidei cu ioni de Ag(II), Co(II) și Mn(III), în mediu de percloraţi. S-au efectuat studii cinetice și de mecanism asupra oxidării benzamidelor cu ioni de Ag(II), Co(II) și M^n(III) în soluții apoase de acid percloric. S-a constatat că specia reactivă principală a ionilor metalici hidratați este M^{n+} care există în echilibru cu $MOH^{(n-1)+}$. Viteza determinantă de reacție are o dependență de ordinul 1 față de M^{n-1} și benzamidă și este accelerată prin creșterea $[H^+]$ și neafectată de $NaClO_4$. Se consumă patru moli de oxidant per mol de benzamidă și ecuația vitezei de reacție, bazată pe date experimentale, ia forma:

$$-\frac{1}{[M^{n+}]}\frac{d[M^{n+}]}{dt} = 4(k'[H^+] + k'') \text{ (benzamidă)}$$

S-a sugerat mecanismul formării radicalilor liberi care concordă cu aceste rezultate și s-au discutat parametrii tehnologici asociați.

AHMAD, F., SABIR, S. și BASWANI, V. S., J. Indian. Chem. Soc., 60, nr. 11, noiem. 1983, p. 1052—1055. T.S.

Efecte electronice noi în hidrogenarea catalitică. În cele două modele acceptate pentru reacția de hidrogenare catalitică, unul sau ambii reactanți sînt adsorbiți pe suprafață, reacția are loc și produsele se desorb. Aceste modele, în mod frecvent, dau reprezentări excelente ale rezultatelor experimentale dar valorile parametrilor astfel obținuți nu pot fi extrapolate într-o manieră cantitativă de la un sistem de reacție la altul. Lucrarea prezintă într-o nouă lumină efectele electronice în hidrogenarea

catalitică, fundamentînd complet natura actului catalitic. Rezultatele arată că modelele curent acceptate asupra actului catalitic sînt incomplete, că intermediarii ionici sînt uneori importanţi şi că atît aciditatea relativă a sistemului cît şi potenţialul redox al produselor şi intermediarilor trebuie să fie luaţi în considerare.

JENKINS, J. W., Platinum Metals Review, 28, nr. 3, iul. 1984, p. 98—106.

T.S.

Cuiburi oxidice şi compuşi superficiali ai vanadiului pe SiO_2 drept catalizatori eterogeni în reacţii de oxidare. Interacţiunea $VOCl_3$ cu grupele silanolice ale suprafeţei de aerosil duce la formarea de compuşi superficiali ai vanadiului, care, în domeniul studiat al densităţilor de împachetare a OH, sînt legaţi în cea mai mare parte monoşi bifuncţional de suprafaţă. Hidroliza legăturilor V—Cl rămase eliberează de asemenea legăturile V—O—Si şi pune în libertate mai întîi acid vanadic monomer, care însă condensează în condiţiile acide, în faza de adsorbţie, la acid decavanadic. Uscarea, condiţiile de temperatură şi proprietăţile redox ale mediului tratamentului preliminar duc la formarea unor cuiburi discrete, fixate superficial de oxid de vanadiu, care, în funcţie de concentraţia grupelor de silanol ale suportului, se deosebesc ca mărime şi coordinarea vanadiului. Catalizatorii cu cuiburi similare se pot prepara de asemenea, pornind de la soluţii de decavanadat. Metode de impregnare uzuale, convenţionale, duc însă la catalizatori cu fragmente de oxid de vanadiu neomogen repartizate, cu mărimi şi structuri nedefinite. Catalizatorii cu cuiburi de mărime şi structură unitare se deosebesc în mod semnificativ prin caracteristicile lor redox, adsorbtive şi catalitice. Cuiburile cu o structură similară celei a decavanadatului manifestă în privinţa activităţii şi selectivităţii lor în reacţiile de oxidare studiate o comportare mult asemănătoare celei a V_2O_5 cristalin. Cuiburile oxidice din trei ioni de vanadiu sînt cu peste un ordin de mărime mai puţin active. Transformarea etanolului decurge în aceste cuiburi, în pofida prezenţei oxigenului, în majoritate ca deshidratare. Predomină, deci, funcţiile acide faţă de cele oxidative. La cuiburile de decavanadat, relaţiile se inversează. Caracteristice sînt şi diferenţele de selectivitate la oxidarea ruteniului. Deosebirile de activitate şi selectivitate se datorează foarte probabil diferenţelor de tărie a legării oxigenului şi rezervei de oxigen mai reduse în cuiburile mai mici. Nu se poate stabili deocamdată, cu precizie, dacă şi în ce măsură speciile de oxigen chimisorbite, detectate cel puţin în afara condiţiilor de cataliză, participă la reacţii şi contribuie probabil la deosebirile în comportarea catalitică.

OHLMANN, G., Z. Chem., 24, nr. 5, mai 1984, p. 161—169.

A.W.

Reducerea catalitică a derivaţilor dibenzilidenacetonei. Utilizînd ciclohexena ca donor de hidrogen, s-a studiat reducerea prin transfer de hidrogen a derivaţilor benzilidenacetonei $p-X-C_6H_4-CH=CH-CO-R$ ($X = -OCH_3$, H; $R = -C_6H_5$, alchil, OR şi OH). S-a observat o reducere selectivă a legăturii C=C şi s-au analizat efectele naturii lui X şi R, solventului catalizatorului şi temperaturii de reacţie la viteza iniţială a reacţiei. În toate cazurile şi pentru orice substrat sau catalizator, reacţia este de ordinul 1 în raport cu donorul sau acceptorul de hidrogen. Cel mai activ catalizator a fost preparat pornind de la $Na_2(PdCl_4)$, în care dispersia Pd este mai bună. Calcinarea catalizatorului înaintea reacţiei de reducere conduce la rezultate mai bune, în special pentru catalizatorii obţinuţi din $Na_2(PdCl_4)$

ALBA, A., ARAMENDIA, A. ş. a. Can. J. Chem., 62. nr. 5, mai 1984, p. 917—921.

T.S.

Studii asupra unor fibre schimbătoare de ioni pe bază de polistiren. 2. Un nou catalizator în formă de fibră pentru inversia zaharozei şi hidroliza acetatului de metil. Răşinile schimbătoare de ioni pe bază de polistiren sînt intensiv folosite într-o serie de reacţii organice drept catalizatori acid-bază. Ele prezintă, însă, dezavantajul că activităţile lor catalitice pe echivalent de acid sau bază sînt mai mici decît cele ale acizilor şi bazelor libere, în cazul reacţiilor controlate de difuziunea între particule. Pentru a intensifica activitatea catalitică şi a uşura tratamentul catalitic, autorii au întreprins un studiu pe catalizatori acid-bază fibroşi, care au ariile suprafeţelor mai mari pe unitate de greutate şi care pot fi folosiţi în forme variate. Noii catalizatori fibroşi, pe bază de polistiren, au excelentă stabilitate chimică şi rezistenţă mecanică prin structura lor, întărită cu polipropenă. Ei au fost testaţi în cunoscutele reacţii de inversia zaharozei şi hidroliza acetatului de metil, în paralel cu obişnuiţii catalizatori din răşini schimbătoare de ioni. În cazul inversiei zaharozei, fibra manifestă o activitate catalitică de circa 16 ori mai mare decît răşina de tip gel, pe echivalent de acid, iar constanta de viteză intrinsecă în faza fibră este de 2,4 ori mai mare decît în faza răşină. În cazul hidrolizei acetatului de metil, activitatea catalitică pe echivalent de acid este aproximativ egală la fibră şi la răşină. Rezultatele sînt discutate în lumina teoriei catalizei prin solide.

YOSHIOKA, T. şi SHIMAMURA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 2 febr. 1984, p. 334—337.

E.B

Obţinerea oxidului de aluminiu sferic utilizat drept suport pentru catalizatorii petrochimiei. În vederea înlocuirii importului de materiale suport pe bază de Al_2O_3, utilizate în fabricarea de catalizatori pentru procesele din rafinăriile de petrol, a fost elaborat un procedeu de obţinere a aluminei sferice. Procedeul constă în precipitarea unui gel de $Al(OH)_3$, prin alcalinizarea unei soluţii de sare de aluminiu, într-o baie de ulei fierbinte, la temperatura de 363—370 K, urmată de condiţionare în ulei, în autoclave, la 373—393 K, timp de 4—48 ore, la 0,05—0,5 MPa. Se dă schema instalaţiei-pilot pentru producerea Al_2O_3 sferice. Catalizatorii fabricaţi folosind suportul de alumină sferică s-au dovedit deosebit de activi în procesele de reformare şi de hidrodesulfurare.

GRZECHOWIAK, J., RADOMSKI, B., MARCINKOWSKI, M. şi NIEDZWIEDZ, W., Przem. Chem., 63, nr. 3, mart. 1984, p. 135—137.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Teoria şi practica indicării potenţiometrice a titrărilor redox. Forma curbelor de titrare redox este discutată în funcţie de condiţiile experimentale. Ecuaţiile deduse în acest scop se pot utiliza pentru orice titrare redox şi permit o evaluare a erorilor sistematice şi accidentale ce sînt de aşteptat. Pentru o urmărire potenţiometrică a titrărilor redox, cunoaşterea cît mai perfectă a sistemului de măsurare, adică a electrozilor indicatori, este decisivă. În încheierea articolului se tratează influenţa potenţialelor formale, a fenomenelor de cinetică a electrozilor şi de cinetică omogenă.

HENRION, G. şi SCHOLZ, F., Z. Chem., 24, nr. 5, mai 1984, p. 180—182.

A.W.

Determinarea conţinutului de hidrocarburi aromatice mono- şi diciclice în fracţiunile uleioase petroliere cu puncte de fierbere ridicate. S-a pus la punct o nouă metodă analitică pentru determinarea conţinutului de hidrocarburi aromatice mono- şi diciclice în uleiurile petroliere cu puncte de fierbere ridicate, de tipul 300, 302 şi 303. Analiza se bazează pe separarea prin cromatografie de adsorbţie a fracţiunilor aromatice de cele saturate, urmată de determinarea spectrofotometrică în ultraviolet a conţinutului de hidrocarburi aromatice, în raport cu probe etalon. Se dau formulele de calcul. Metoda propusă, caracterizată prin precizie, permite urmărirea eficientă a procesului de rafinare a fracţiunilor uleioase.

MALYSKA, A., Przem. Chem., 63, nr. 4, apr. 1984, p. 195—200.

G. G

Metodele cromatografice utilizate pentru analiza 9, 10-antrachinonei şi a unor derivaţi ai acesteia. Prezintă o deosebită actualitate analiza cantitativă riguroasă

a antrachinonei şi a derivaţilor acesteia, folosiţi în fabricarea coloranţilor bazici şi de cadă. Pe baza celor mai recente date din literatură se descriu metodele cromatografice utilizate pentru controlul producţiei antrachinonei şi a derivaţilor acesteia, şi anume: cromatografia de gaze: cromatografia pe coloane, cu trecere rapidă; cromatografia în strat subţire; cromatografia pe hîrtie.

KUSZ, P., Chemik (R.P.P.), 37, nr. 4, apr. 1984, p. 91—93.

G.G.

Extracţia şi determinarea spectrofotometrică a ceriului (IV) cu acid N-*p*-clorofenilcinamohidroxamic. Acidul N-*p*-clorofenilcinamohidroxamic (CPCHA) reacţionează cu ceriul (IV) dînd un complex colorat în portocaliu, ce poate fi extras cantitativ cu cloroform din mediu alcalin. Pe baza acestei reacţii de culoare, sensibile, autorii au elaborat o nouă metodă pentru extracţia şi determinarea spectrofotometrică a ceriului (IV). S-au studiat influenţele ionilor străini şi ale unor variabile experimentale asupra extracţiei şi determinării ceriului (IV). Metoda a fost găsită ca fiind simplă, precisă, selectivă şi lipsită de variabile experimentale şi de control rigide. S-a tras concluzia că ea este comparabilă cu alte metode pentru determinarea ceriului. Unul din avantajele ei constînd şi în faptul că procedeul de formare a culorii ţine cont de conversia ceriului (III) în ceriu (IV), prin oxidare atmosferică, în cursul perioadei de 30 min. de agitare ocazională. S-a determinat compoziţia complexului Ce(IV)—CPCHA, găsindu-se raportul molar Ce : CPCHA de 1 : 4, cu următoarele rezultate ale analizei elementare: Ce 11,26%; C 58,72%; H 3,68%; N 4,48%; Cl 11,64%; faţă de valorile respective calculate: 11,38; 58,54%; 3,60%; 4,55%; 11,52%.

CHANDRAVANSHI, B. S. şi GUPTA, V. K., Croat. Chem., Acta 57, nr. 2, 6 apr. 1984, p. 243—249.

A. W.

Separare solid — lichid după extracţie lichid — lichid: determinarea spectrofotometrică a cobaltului prin extracţia 2-metoxi-etilxantatului său în naftalină topită. Autorii au elaborat o metodă spectrofotometrică selectivă pentru determinarea cobaltului după extracţia complexului său cu 2-metoxietilxantat în naftalină topită. Cobaltul reacţionează cu acest xantat în raportul 1 : 2 (raport metal : ligand) în domeniul de *p*H 3,5—9,2 şi într-un domeniu de aciditate 2,5—7,0 M. Complexul absoarbe puternic la 355 nm. Legea lui Beer este respectată în domeniul de concentraţie 2,5—46,9 μg Co în 10 ml soluţie finală. Calculul de absorptivitate şi sensibilitate molară, în sensul definiţiei lui Sandell, a dat $1,287 \times 10^4$ l. mol^{-1}. cm^{-1}, respectiv 0,0046 μg/cm². Zece determinări repetate pe o soluţie conţinînd 25 μg Co au dat o absorbanţă medie de 0,546, cu o deviaţie standard de 0,0037 şi o deviaţie standard relativă de + 0,67%. S-a studiat interferenţa cu diverşi ioni şi au fost elaborate condiţiile pentru determinarea Co în materiale complexe, cum sînt aliajele.

HUSSAIN, M. F., BANSAL, R. K. şi PURI, B. K., Croat. Chem. Acta, 57, nr. 2, 6 apr. 1984, p. 219—227.

A. W.

Identificarea pigmenţilor de culoare în produse cosmetice. Se descrie o metodă pentru izolarea şi identificarea pigmenţilor anorganici şi organici în preparate cosmetice. După separarea pigmenţilor de celelalte componente ale produsului cosmetic, pigmenţii anorganici sînt identificaţi prin reacţiile chimiei analitice clasice, iar pigmenţii organici sînt puşi în evidenţă prin spectrometrie şi cromatografie în strat subţire. Drept exemple pentru pigmenţii anorganici se dau albastrul de Berlin, ultramarinul, pigmenţii de oxizi de fier (negru, roşu, galben), TiO_2, oxidul de crom verde şi hidrat, violetul de Mn, Al, Bi, iar pentru pigmenţii organici, lacurile degradabile cu acizi şi pigmenţii greu solubili, lacurile degradabile cu dimetilformamidă şi pigmenţii greu solubili, carbonul, pigmenţii ftalocianinici.

LEHMANN, G. şi BINKLE, B., Seifen-Ole-Fette-Wachse, 110(57), nr. 5 22 mart. 1984, p. 125—128.

A. W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Cercetări pentru obţinerea oxidului de magneziu pe cale electrochimică. S-au efectuat cercetări în vederea obţinerii MgO pur, prin electroliză în curent alternativ. Procesul se efectuează cu electrozi din magneziu metalic, folosind drept electrolit o soluţie de clorură de amoniu, de concentraţia 0,05—1 kmol/l. Densitatea de curent este de 500—2000 A/m², iar temperatura de lucru este de 293—333 K. Din electroliză rezultă $Mg(OH)_2$, care se spală cu apă deionizată, se usucă timp de trei ore la 353 K şi se calcinează la 670 K sau 1270 K, în funcţie de destinaţia produsului finit. Variind condiţiile de lucru la electroliză, se pot obţine diferite sortimente de MgO cristalin, necesare pentru producerea materialelor ceramice folosite în electronică şi pentru catalizatori.

PRZYLUSKI, J., BOROCH, E. şi KARDOCZ, M., Przem. Chem., 63, nr. 4, apr. 1984, p. 203—206.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

N, N-Carbonildi (2(3 H)-benzoxaoltionă): un nou agent de condensare reactiv pentru sinteze de amide, esteri, peptide şi poliamide. În cadrul programului lor cu privire la sinteze ale unor noi agenţi de condensare, pentru obţinere de amide, esteri şi poliamide, în condiţii blînde, autorii au preparat un nou agent de condensare, N,N-carbonildi[2(3H)-benzoxazoltiona], prin reacţia dintre 2-benzoxazoltiol şi clorformiat de triclormetil, în benzen. Noul agent de condensare este folositor pentru obţinere de amide, esteri, peptide şi poliamide. El este un solid cristalin cu excelentă stabilitate la hidroliză şi deci poate fi mînuit mai uşor decît agenţii de condensare convenţionali.

UEDA, M., KAWAHARASAKI, N. şi IMAI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, nr. 1, ian. 1984, p. 85—89.

E.B,

Oxidarea în două faze a unor compuşi aromatici cu azotat de ceriu şi amoniu, în prezenţă de agenţi tensioactivi. Au fost studiate oxidările în două faze ale 3,6-dimetoxidurenei şi xilenilor, în soluţii de ciclohexan, în prezenţa unor agenţi tensioactivi tipici. Ca agent tensioactiv cationic s-a ales Dipodand (4,4'-bis(octadeciloxi)-2,2'-bipiridin-1,1'-dioxid), ca unul anionic s-a folosit azotatul de dodeciltrietilamoniu, iar ca agent tensioactiv neionic — dodecilsulfatul de sodiu. S-a constatat că agenţii tensioactivi cationici şi neionici inhibă reacţia de oxidare, pe cînd cei anionici o catalizează. Acţiunea catalitică a dodecilsulfatului de sodiu se datoreşte legării compuşilor aromatici şi ionilor de ceriu (IV) de suprafaţa micelelor, agentului tensioactiv. Oxidantul micelar are un potenţial de oxidare ridicat, care permite oxidarea substraturilor comparativ nereactive. Catalizatorul este eficient la un nivel scăzut de concentraţii, astfel încît nu perturbă procesul de separare de faze în timpul acţiunii sale.

SKRZEWSKI, J. şi CICHACZ, E., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 1, ian. 1984, p. 271—274.

E.B.

Studiul structural şi stereochimic al acidului galantinic, un nou amino-acid din antibioticul peptidic galantina I. Din hidrolizatul galantinei I, un antibiotic peptidic cu scară largă de acţiune, au fost izolaţi doi noi amino-acizi, anume acidul galantinic şi acidul galantinamic. Articolul prezentat se referă la determinarea structurii şi configuraţiei sterice a acidului galantinic, în care scop au fost efectuate studii RMN şi CD. Ca rezultat, s-a stabilit că structura absolută a acidului galantinic poate fi definită ca (2S, 4S, 5S)-5-amino-2-carboximetil-4-hidroxitetrahidropiran.

WAKAMIYA, T., ANDO, T., TESHIMA, T. şi SHIBA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 1, ian. 1984, p. 142—144.

E.B.

Contribuţii la chimia acizilor metansulfinici substituiţi cu un heteroatom în poziţia α şi a derivaţilor lor. În timp ce acizii β-halogenetansulfinici şi derivaţii lor ($XCH_2-CH_2S(O)\gamma$) au fost sintetizaţi în ultimii ani într-un număr mare, datorită în bună parte şi asemănării lor topologice cu acizii β-halogen-fosfonici, fiind testată printre altele şi activitatea lor biologică, lucrările privind reprezentanţii cu heteroatomul substituit în poziţia α ai acizilor metansulfinici şi ai altor acizi alcansulfinici, inclusiv derivaţii lor, sînt abia în stadiul iniţial. Articolul tratează cele patru căi de sinteză a derivaţilor acizilor metansulfinici α-monosubstituiţi, şi anume: sinteza pe baza clorurii de clormetansulfinil; reacţiile compuşilor organometalici α-funcţionali $X-CH_2M$: inserţia, substituţia; adiţia oxidativă a halogenalcanilor α-funcţionali la dialchilsulfoxilaţi, respectiv alchilaminosulfonaţi; reacţii pornind de la derivaţi ai acizilor metansulfinici. Autorul consideră că cercetările în acest domeniu trebuie să continuie în următoarele direcţii: (a) sinteza şi caracterizarea reprezentanţilor necunoscuţi sau izolarea speciilor optic active şi (b) studii privind reactivitatea, inclusiv activitatea biologică.

WENSCHUH, E., Z. Chem., **24**, nr. 4, apr. 1984, p. 126—128.

A.W.

Efectul heteroatomilor de oxigen şi sulf asupra fragmentării prin spectrometrie de masă a esterilor ditiocarbamici şi a analogilor lor cu oxigen. Autorii au studiat reacţiile de fragmentare prin spectrometrie de masă ale β-dietilaminoetilfenilditiocarbamatului şi ciclohexilditiocarbamatului şi ale O-analogilor lor. Procesele majore de fragmentare sînt descompunerea oniu şi transpoziţia McLafferty. Formarea cationilor radicalici de izo(tio)cianaţi şi alcan(ti)oli, care au fost utilizaţi în sinteze, este tipică. Prezintă interes efectul heteroatomilor de O şi S combinaţi diferit în grupa esterică asupra fragmentării. Acest efect se manifestă în intensităţile picurilor caracteristice ale fragmentelor. Esterii tioncarbamici, de exemplu, suferă de preferinţă fragmentări implicînd saturarea legăturii duble de la atomul de S, cum este transpoziţia McLafferty şi migraţia catenei alchilice.

KIRMSE, K., REMANE, H. şi BERNER, J., Acta Chim. Hung., **115**, nr. 4, apr. 1984, p. 335—344.

A.W.

Proprietăţile fizice ale esterilor acizilor graşi cu 1,2-propandiol. S-au preparat diesterii monoacizi puri şi 1-monoesterii 1,2-propandiolilor cu acizi graşi cu catenă impară şi, de asemenea, cu doi acizi graşi superiori cu catenă pară şi s-au determinat proprietăţile lor fizice. Esterii acizilor graşi cu catenă pară şi catenă impară se comportă ca două serii separate în ceea ce priveşte topirea. Cînd se consideră ca o serie, alternarea punctului de topire este evidentă. Schimbările de densitate şi indice de refracţie, datorate creşterii gradate a masei moleculare a diesterilor, diferă puţin pentru esterii acizilor graşi cu catenă scurtă sau lungă. Dipropionatul are cea mai scăzută vîscozitate din clasa diesterilor.

LEWIS, J. I. şi SUBRAHMANYAM, V. V. R., J. Indian Chem. Soc., **60**, nr. 11, noiem. 1983, p. 1062—1064.

T.S.

Alchilarea izobutanului pe zeoliţi. Formele schimbate cu ioni amoniu şi lanţuri ale zeolitului Δ, FAU au fost testate la alchilarea catalitică eterogenă a izobutanului cu 1-butena. Variaţia activităţii zeolitului a fost urmărită în funcţie de timp, la temperatură de 80°C, presiune de 30 bar şi raport molar izobutan-1-butena de 8 : 1. Experienţele au fost efectuate într-un sistem cu reactor continuu. Pe baza datelor experimentale se poate nota că reacţia de alchilare este reacţia principală pînă ce se atinge o încărcare de 0,5 g/g catalizator, după care viteza alchilării începe să scadă şi devine sesizabilă polimerizarea olefinei, indicînd o modificare serioasă a selectivităţii.

GARDOS, GY., REDEN, A ş. a. Hung. J. Ind. Chem., **11**, nr. 4, 1983, p. 403—407.

T.S.

INGINERIE CHIMICĂ

Modelarea şi precalcularea echilibrelor de faze lichid — lichid şi lichid — vapori în sisteme formate din metanol, apă, n-dodecan şi n-tridecan. În timp ce interpretarea unor sisteme lichid-vapori în echilibru, chiar cu un număr mai mare de componente, de regulă nu prezintă greutăţi, modelarea şi precalcularea unor echilibre lichid-lichid sînt mult mai anevoioase. În articol se arată în ce măsură relaţiile NRTL şi UNIQUAC sînt adecvate să descrie, respectiv să precalculeze echilibrele de faze lichid — lichid şi lichid — vapori în cazul unor sisteme binare şi ternare, interesante din punct de vedere tehnic, formate din metanol, apă, *n*-dodecanol şi *n*-tridecan. Cercetările efectuate de autori au arătat că ambele modele (relaţia NRTL şi relaţia UNIQUAC) sînt în stare să modeleze date de echilibre binare lichid — vapori şi de echilibre binare şi ternare lichid — lichid şi să precalculeze echilibrele de faze corespunzătoare în sisteme ternare. În timp ce relaţia NRTL prezintă avantaje la modelarea datelor de echilibre binare şi la precalcularea echilibrelor lichid — vapori în sisteme binare, relaţia UNIQUAC s-a dovedit superioară la modelarea datelor de echilibre lichid — lichid, la precalcularea echilibrelor lichid — vapori în sisteme ternare, precum şi la precalcularea echilibrelor lichid — lichid în sisteme ternare. Folosirea datelor de entalpie de amestecare pentru obţinerea de parametrii binari poate conduce la o îmbunătăţire a precalculării unor echilibre de faze în sisteme ternare, în special cînd trebuie să urmeze o extrapolare peste un domeniu mai larg de temperaturi.

SCHMELZER, J., MEISTER, W., MROCZEK, U. şi QUITZSCH, K. Chem. Tech. (Leipzig), **36**, nr. 5, mai 1984, p. 202—206.

E.B.

Unele observaţii cu privire la folosirea regresiilor empirice şi teoretice, la optimizarea operaţiilor reactoarelor chimice. Unele aparaturi, în special reactoarele chimice, prezintă caracteristice funcţionale schimbătoare nu numai la variaţia procesului chimic cît mai ales la variaţia condiţiilor de lucru. În consecinţă, pentru asemenea aparaturi se prezintă frecvent necesitatea unei aproximări mai specifice. Pentru reactoarele chimice există două clase de instrumente la care se poate recurge: regresia empirică şi regresia teoretică. Regresiile empirice sînt modele care corelează caracteristice variabile ale reactorului cu ajutorul unor relaţii cît mai simple. Regresiile teoretice sînt modele care corelează variabile ale reactorului cu ajutorul unor legi fundamentale. Cînd reacţiile sînt lente şi schema lor cinetică este simplă, aceste instrumente furnizează contribuţii utile la verificarea, şi, eventual, optimizarea condiţiilor existente în reactor. Cînd viteza de reacţie este mare, comportamentul reactorului se complică. În aceste circumstanţe, sistemul de reacţie devine particular de sensibil la toţi parametrii, mai ales la cei care caracterizează dinamica fluidelor.

PAGANI, G., şi d'ARMINIO MONFORTE, Ing. Chim. Ital., **20**, nr. 3—4, mart.-apr. 1984, p. 19—24.

E.B.

Adsorbţia amestecurilor de vapori pe cărbune activat. Adesea, curenţii gazoşi supuşi la diferite operaţii chimice conţin cantităţi semnificative de vapori de solvenţi. Creşterea costurilor solvenţilor impune necesitatea unor studii asupra separării acestora. Deoarece sistemele alcool—apă prezintă o importanţă deosebită în multe ramuri ale chimiei, autorii au selectat sistemul metanol — apă şi au studiat adsorbţia amestecurilor de vapori pe cărbune activat. Din izotermele de adsorbţie a componentelor pure şi amestecurilor, s-a tras concluzia că prezenţa apei (pînă la 11 g/m³) determină creşterea valorilor echilibrului de adsorbţie, care corespunde la o concentraţie a fazei de vapori de metanol de 10 g/m³. Se poate demonstra, prin analiza curbelor cinetice, înregistrate pe o singură particulă de cărbune, că prezenţa vaporilor de apă produce mărirea vitezei de adsorbţie a metanolului peste domeniul de concentraţii testat. Aceasta

înseamnă că se obţine un coeficient de transfer mai mare decît în cazul metanolului pur.

NEMETH, J., BATICZ, S. şi HORANYI, M. P., Hung. J. Ind. Chem., 11, nr. 4, 1983, p. 357—369.

T.S.

Control de temperatură prin apă recirculată în instalaţii pentru procese chimice. În industria chimică, la diferite procese, pentru răcire se folosesc, pe lîngă substanţe solide şi gazoase, de exemplu gheaţă sau aer, şi medii lichide, de cele mai multe ori apa. Datorită proprietăţilor ei fizice (vîscozitate redusă, capacitate calorică specifică mare, conductibilitate calorică mare), compatibilităţii bune cu mediul înconjurător (necombustibilă, puţin corosivă, fără probleme ecologice), apa este foarte adecvată ca mediu de suport pentru căldură şi frig. Sistemele de reglare a temperaturii care folosesc apa ca mediu de circulare şi cu alimentare directă cu vapori de apă şi apă de răcire sînt rapide din punct de vedere dinamic şi favorabile din punctul de vedere a costurilor. Pentru construcţia de sisteme încălzire/răcire cu circuit de apă există în principiu trei forme de execuţie, care pot fi alese în dependenţă de temperatură de funcţionare urmărită, de energie de încălzire şi de răcire necesară, cît şi de condiţiile locale: un sistem cu apă de circulaţie la temperaturi sub 100°C şi două sisteme pentru temperaturi mai ridicate cu reglarea presiunii din apa de circulaţie prin adaos de apă sau prin pernă de vapori de apă. Se dă o descriere a echipamentelor tehnice pentru reglare şi control, indicîndu-se — funcţie de cerinţe — domeniul de instrumentaţie de la controlul simplu la controlul în cascade. Este menţionată şi alegerea valvelor de reglare şi alegerea caracteristicilor valvelor.

SCHUPMEHL, L. şi SCHÄFER, E., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 5, mai 1984, p. 377—383.

E.B.

Cauzele şi efectele murdăririi şi acoperirii cu cruste la suprafeţe schimbătoare de căldură. Un aspect important la proiectarea şi construcţia schimbătoarelor de căldură este evaluarea murdăririi, respectiv acoperirii cu cruste a suprafeţelor în condiţii de funcţionare a aparaturii. Prin depuneri pe suprafeţele exterioare şi interioare, transmiţătoare de căldură, este modificată continuu rezistivitatea termică, independent de faptul dacă transmiterea căldurii se produce cu sau fără modificare de fază. De aceea se prevede o supradimensionare pe baza unor factori de murdărire. Dar supradimensionarea schimbătoarelor de căldură nu reprezintă o rezolvare fundamentală, ci mai mult o transmitere a problemei murdăririi celor care se folosesc de aparatură. Murdărirea suprafeţelor schimbătoarelor de căldură este legată de costuri de construcţie şi funcţionare mai ridicate: costuri mai mari pentru schimbătoare de căldură supradimensionate; consum mai mare de energie din cauza unei productivităţi mai mici; costuri de întreţinere pentru măsurile de curăţire necesare; diminuări de producţie în perioadele de curăţire, atunci cînd nu sînt aplicate metode continue. Cauzele murdăririi suprafeţelor pot fi: sedimentarea, cristalizarea, reacţii chimice, coroziunea, creşteri biologice. Au fost dezvoltate diferite modele fundamentale pentru murdărirea suprafeţelor schimbătoarelor de căldură, care pornesc de la o serie de simplificări şi, deci, nu redau procesul real de murdărire. Construcţia schimbătoarelor de căldură ar trebui să ţină seamă de măsurile care trebuie adoptate împotriva murdăririi, care pot fi formate din anumite directive pentru construcţii şi procedeele speciale de curăţire. Pentru înlăturarea imediată a murdăririlor sînt aplicate astăzi diferite metode continue de curăţire.

SCHNELL, H. şi SLIPCEVIC, B., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 6, iun. 1984, p. 441—446.

E.B.

Aspecte economice la proiectarea unor schimbătoare de căldură. Un schimbător de căldură este introdus numai atunci cînd costurile necesare (de investiţii şi de funcţionare) justifică efectul de folosire scontat. În general, o descriere cantitativă total valabilă a costurilor de investiţii şi de funcţionare nu este posibilă din cauza multitudinii de variabile care intervin, astfel încît în practică se recurge la analize aproximative. Deşi în multe cazuri este suficientă o minimizare a costurilor capitale, trebuie să se ţină seamă şi de costurile de funcţionare, de faptul că orele de funcţionare pe an şi disponibilitatea instalaţiei nu pot fi prevăzute cu exactitate, deşi influenţează sensibil costurile generale. În articol sînt discutate, pe bază de exemple, aspecte economice cu privire la minimizarea costurilor capitale, minimizarea termohidraulică şi minimizarea termodinamică. În continuare se arată în ce măsură orele de funcţionare anuală şi disponibilitatea instalaţiei devin variabile de optimizare.

KERN, J., Chem.-Ing.-Tech., nr. 6, iun. 1984, p. 432—440.

E.B.

Aplicarea peliculelor de Nucleopore la sinteza de membrane separatoare de gaze. Studiul se referă la sinteza şi caracterizarea unor membrane selective, aplicabile la procese de separare de gaze. Metodele de sinteză prevăd depunerea unei pelicule foarte subţire pe suporţi polimerici poroşi, cu ajutorul unei reacţii de polimerizare în descărcări electrice cu frecvenţă radio, denumită uzual polimerizare în plasmă RF. Au fost folosite pelicule comerciale (Cellgard şi Nucleopore) acoperite cu naftalină polimerizată în plasmă. Permeabilitatea a fost măsurată pentru He, H_2 şi CH_4. Rezultatele au arătat că factorul de selectivitate este corespunzător numai la membrane obţinute pe suport de tip Nucleopore, produs din policarbonaţi şi poliesteri de la Nucleopore Corp. — California, care are diametre mici de pori (sub 500 Å) şi distribuţii foarte strînse de pori.

CANEPA, P., NICCHIA, M., MUNARI, S. şi BENA, G., Chim. Ind. (Milano), 66, nr. 4, apr. 1984, p. 238—243.

E.B.

Separarea gazelor cu ajutorul membranelor. Se prezintă bazele principiale ale procesului de separare a gazelor prin membrane neporoase, confecţionate din răşini poliesterice şi cauciucuri siliconice. Procesul de separare se bazează pe diferenţa vitezei de trecere a gazelor individuale dintr-un amestec gazos prin membrană. Se dau caracteristicile membranelor fabricate pe plan mondial de diferite firme. Se descriu aplicaţiile tehnice ale procedeului pentru îmbogăţirea uraniului, separarea hidrogenului cu obţinerea hidrogenului de înaltă puritate separarea amestecului de $CO_2 + CO$, concentrarea CH_4.

LESZCZYNSKI, S., Chemik (R.P.P.), 37, nr. 3, mart. 1984, p. 61—64.

G.G.

Membrane cationice fluorurate de tipul Nafion. Proprietăţi, utilizări, modificări. Se prezintă structura chimică şi proprietăţile fizico-chimice ale membranelor pe bază de polimeri fluoruraţi, care conţin grupe sulfonice, denumite „Nafion" (produse de firma Du Pont). În prezent se fabrică cîteva zeci de tipuri de astfel de membrane, folosite în special drept diafragme în electroliza soluţiei de NaCl (pentru producere de NaOH şi H_2). Membranele pe bază de polimeri fluoruraţi prezintă caracteristici mecanice, termice şi electrochimice superioare faţă de toate tipurile de diafragmă aplicate în electroliza NaCl. În afara utilizărilor în electroliză, membranele fluorurate se utilizează în cromatografie şi în cataliză.

SUROWIEC, J., Przem. Chem., 63, nr. 3, mart. 1984, p. 126—129.

G.G.

Fabricarea de granule cu structură de pori definită. O îmbunătăţire a proprietăţilor tehnico-reactive ale catalizatorilor şi materialelor adsorbante, pe baza unor teorii ce prevăd cuplarea transportului de masă şi reacţia, respectiv sorbţia, presupune fabricarea unor granule cu structură poroasă definită, adică a acelor granule ale căror suprafaţă specifică, porozitate şi repartiţia razelor porilor să fie potrivite cazului de folosire a granulelor. În cadrul studiului au fost efectuate cercetări experimentale cu un oxid de aluminiu hidratat (pseudoböhmit, Pural SB Condea, Fa. Giulini), care a fost deshidratat la 500°C la α-Al_2O_3 şi trecut apoi la 1250°C în γ-Al_2O_3, stabil termic. Sistemul de

macropori a fost variat prin adaosuri sublimabile. Rezistența mecanică a fost obținută prin legarea particulelor prin punți de material solid generat din substanțe dizolvate în lichidul care a umplut porii înainte de uscare. Reprezentarea modelară cu privire la mecanismul formării de macropori în granule de oxid de aluminiu și de punți de material solid între granule este aplicabil și la fabricarea de granule din silice și zeoliți bogați în siliciu. Cercetările experimentale au fost efectuate pe dioxid de siliciu (Aerosil MOX V, Fa. Degussa) cît și pe un Pentasil bogat în siliciu (ZSM-5).

HAMMON, U. și KOTTER, M., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 6, iun. 1984, p. 455—463.

E.B.

Formarea particulelor din soluții în strat fluidizat gazos. Sînt prezentate principalele metode utilizate pentru stabilirea condițiilor de operare în stare staționară, incluzînd distribuția dimensiunii particulelor. Este descris un fluidizor continuu experimental care conține un element de măcinare, utilizat pentru a stabili și controla distribuția dimensiunii stării staționare. Experimentările au fost făcute pe soluții de clorură de sodiu, sulfat feros, uree și zahăr și, de asemenea, pe amestecuri de carbonat, sulfat și azotat de sodiu hidratați. Sînt discutate valorile parametrilor tehnologici, dependența distribuției dimensiunii particulelor de timp și caracteristicile fizice majore ale produselor.

DENCS, B. și ORMOS, Z., Hung. J. Ind. Chem., 11, nr. 4, 1983, p. 339—348

T.S.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Influența raportului $CaO-SiO_2$ din zgura de la cuptoarele de fabricarea fos orului asupra consumului de electrozi și uzurii îmbrăcămintei de carbon a cuptoarelor de fosfor. Deoarece datele din literatură cu privire la factorii determinanți de consum la fabricarea fosforului în cuptoare electrice sînt diferite, la VEB Agrochemie Piesteritz (R.D.G.) au fost efectuate în anii 1982 și 1983 modificări în compoziția șarjelor în două cuptoare de fosfor în vederea cercetării efectului lor, pentru ca apoi, din datele de producție privitoare la raportul de mase CaO/SiO_2 din zgura de cuptor, consumul de electrozi și uzura fundului de cărbune al cuptorului, să se deducă anumite corelații. S-a constatat că odată cu creșterea conținutului de CaO din zgură crește consumul de electrozi în mod considerabil, în timp ce uzura fundului de cărbune al cuptorului devine mai mic. Aceasta se explică prin mărirea distanței dintre vîrful electrozilor și fundul cuptorului, ca urmare a creșterii conductibilității electrice a zgurii.

SCHMÄDT, G., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 6, iun. 1984, p. 244—245

E.B.

Aplicarea procesului de adsorbție în vederea protecției mediului înconjurător și pentru intensificarea producției amoniacului. Se prezintă bazele fizico-chimice și aplicațiile tehnologice ale procesului de absorbție în producția amoniacului, atît pentru modernizarea fabricilor existente, cît și pentru construcția unor unități noi, pe principii mai productive. Pentru adsorbția amoniacului la presiuni apropiate de presiunea atmosferică, se utilizează site moleculare de tipul 13X, iar pentru adsorbția la presiuni ridicate — de asemenea site moleculare de tipul 13 X, precum și cărbunele activat de tipul NORIT. Utilizarea tehnologiei de adsorbție a NH_3 poate fi aplicată cu succes și pentru reținerea NH_3 din gaze diluate, procesul avînd drept rezultat nu numai creșterea productivității în fabricile de amoniac, ci și o purificare deosebit de avansată a gazelor emise în mediul înconjurător.

HAJDUK, J., Chemik (R.P.P.), 37, nr. 4, apr. 1984, p. 97—99.

G.G.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Cercetări privind descompunerea materiilor prime fosforoase cu un acid mineral în prezența ionilor de potasiu. Atacul minereului cu H_2SO_4 și $KHSO_4$. Dată fiind cererea crescută a agriculturii pentru îngrășăminte fosfatice fără clor, s-au întreprins cercetări pentru producerea unor îngrășăminte de tipul PK și NPK cu un conținut cît mai redus de clor și cu un raport cît mai mare $K_2O : P_2O_5$. A fost elaborată o nouă tehnologie, bazată pe atacul fosforitelor cu un amestec de $H_2SO_4 + KHSO_4$, stabilindu-se parametrii de lucru și utilajele necesare pentru obținerea îngrășămintelor complexe fosfo-potasice în condiții optime.

GLABISZ, U., GABRYEL, H., KIC, B. ș.a., Przem. Chem., 63, nr. 4, apr. 1984, p. 201—203.

G.G.

Valorificarea deșeurilor din industria îngrășămintelor fosfatice. 2. Fluorul. Se tratează problemele legate de valorificarea compușilor fluorului în industria îngrășămintelor fosfatice, unde fluorul constituie un deșeu în producția superfosfatului și a acidului fosforic. Din bilanțul fluorului, întocmit pentru un număr de nouă unități productive, se pot deduce, comparativ, direcțiile optime de valorificare și măsurile ce trebuie luate pentru creșterea eficienței instalațiilor actuale de recuperare.

MALINSKI, R., Chemik (R.P.P.), 37, nr. 4, apr. 1984, p. 102—106.

G.G.

Solubilitatea clorurii de potasiu în sistemele cu fosfați de potasiu. Sistemele apoase în care KCl apare alături de diferiți fosfați de potasiu constituie un caz frecvent în tehnologia îngrășămintelor complexe lichide. S-a studiat solubilitatea în sistemele $KCl-K_3H_2P_3O_{11}-H_2O$ la 0°C și $KCl-K_2H_2P_2O_7 \cdot H_2O$ la 0°C și la 8°C. S-a stabilit că ambele diagrame de solubilitate sînt de tip eutonic, concentrația de KCl în punctul eutonic descrescînd proporțional cu creșterea gradului de polimerizare a anionului. Pe baza cercetărilor efectuate, pot fi stabilite condițiile optime de obținere a soluțiilor de îngrășăminte mixte lichide fosfo-potasice.

KOVAROVA, B. și EYSSELTOVA, J., Chem. Prům., 34/59, nr. 5, mai 1984, p. 236—238.

G.G.

MEDICAMENTE

Comparația între trei variante de producere a iodoantipirinei. Iodoantipirina (IAP), care se fabrică prin iodurarea antipirinei (AP), conform reacției:

$$C_{11}H_{12}ON_2 + I_2 = C_{11}H_{11}ON_2I + HI,$$

constituie componenta principală a unor preparate medicamentoase antiastmatice. În vederea optimizării procesului de fabricare a IAP, se face o analiză comparativă a celor trei procedee principale folosite, respectiv: 1) iodurarea directă a AP cu iod elementar; 2) procedeul bazat pe regenerarea cu clor a acidului iodhidric din soluții reziduale; 3) iodurarea cu ajutorul unui amestec de $KI-KIO_3$. Din punct de vedere economic și ecologic, rezultă că cel mai avantajos este procedeul de iodurare cu $KI + KIO_3$.

SPAČEK, M., Chem. Prům., 34(59), nr. 5, mai 1984, p. 256—258.

G.G.

LACURI ȘI VOPSELE

Evaluarea colorimetrică a cernelurilor de imprimerie înfrumusețate. Cernelurile de imprimerie care conțin numai negru de fum drept pigment par observatorului ca fiind puțin brunacee. Pentru îmbunătățirea efectului optic, ele sînt deseori înfrumusețate cu pigmenți

sau coloranţi albaştri sau violeţi. Autorul a folosit în acest scop pigmenţi albaştri, în diferite concentraţii. Intensitatea culorii a sistemelor pigmentate negru a fost urmărită cu un fotometru RFC 3 cu multiple filtre, modificat, care manifestă o mare exactitate. O serie de parametrii ca: tipul şi calitatea hîrtiei, vîscozitatea colorantului, depunerea colorantului şi luciul au fost menţinuţi cît mai constanţi. S-a dovedit că colorimetria este în stare să exprime prin valori diferenţele vizuale între nuanţe.

SCHUMACHER, W., Farbe Lack, 90, nr. 6, iun. 1984, p. 454—457.

E.B.

Mecanismul formării de bule în pelicule de vopsele pe metal. În domeniul protecţiei anticorosive, formarea de bule este cauza curentă pentru stricarea unei pelicule de vopsea şi, ca urmare, pentru diminuarea proprietăţii ei protectoare. Formarea bulelor este influenţată atît de condiţiile atmosferice, cît şi de o serie de alţi factori. Aceşti factori au fost studiaţi de autori în cazul unor sisteme de vopsele pentru maşini agricole, Cercetările au arătat că formarea de bule este favorizată cînd, prin răcire, solubilitatea apei în peliculele de vopsele este micşorată; apa eliminată prin şoc de temperatură micşorează transparenţa peliculei. În general, capacitatea de acceptare de apă a unei pelicule de vopsea este independentă de temperatură. Excepţie fac sistemele care se întăresc la cald, care au ca liant alchid-melamină şi sînt diluabile cu apă. La asemenea sisteme, acceptarea de apă este independentă de temperatură; la ele nu se observă formarea de bule nici în lacul transparent, nici în vopseaua pigmentată. Gradul de duritate a unui sistem de vopsea are o influenţă sensibilă asupra formării de bule. Chiar sisteme care se întăresc prin căldură au nevoie de o anumită perioadă de întărire ulterioară pînă să dobîndească capacitatea de rezistenţă optimă la formare de bule. Cea mai bună rezistenţă la formarea de bule se obţine atunci cînd primul strat cu mare capacitate de absorbţie de apă este acoperit cu un strat de vopsea care are minimum de absorbţie şi de difuziune de apă. Capacitatea de absorbţie de apă manifestată de lianţi să fie cît mai independentă de temperatură.

LAMPE, K. şi HANSEN, Ch. M., Farbe Lack, 90, nr. 6, iun. 1984, p. 464—468.

E.B.

Influenţa cosolventului asupra calităţii lacurilor diluabile cu apa. Lacurile diluabile cu apa necesită cantităţi mici de solvent organic (cosolvent mijlocitor de solubilizare sau auxiliar pentru formarea peliculei) pentru a sprijini dizolvarea răşinii şi a micşora tensiunea superficială a apei. Alegerea solventului organic are adesea o influenţă hotărîtoare asupra stabilităţii la depozitare, a aşa-numitei durate fără lipire şi a stabilităţii la intemperii ale lacurilor. În studiul lor, autorii au urmărit acţiunea compoziţiei cosolventului organic asupra proprietăţilor lacurilor. În acest scop au fost sintetizate răşini alchidice şi poliesterice modificate alchidic şi acrilic, care s-au diferenţiat numai prin tipul cosolventului. Ca auxiliari pentru formarea peliculei au fost cercetaţi alcoolii *n*-butilic, butilic secundar şi izobutilic, precum şi eteri glicolici, ca de exemplu, etilenglicolmonobutileter şi propilenglicolmonopropileter. Rezultatele au arătat că acei cosolvenţi care au o grupă de alcool secundar prezintă multe avantaje faţă de cei care au o grupă de alcool primar. Astfel, alcoolul butilic secundar îmbunătăţeşte stabilitatea la depozitare cu 50—100%, în comparaţie cu alcoolii *n*-butilic şi izobutilic; alcoolul butilic secundar conduce la o creştere a stabilităţii vîscozităţii răşinii; lacurile care conţin alcool butilic secundar manifestă o mai bună stabilitate la intemperii; durata în care nu se face lipirea este sensibil redusă la lacurile pe bază de alcool butilic secundar. Această comportare se explică prin reactivitatea mai mică a grupei de alcool secundar faţă de răşină.

GERSTENBERGER, M. R. C. şi KRUSE, D. K., Farbe Lack, 90, nr. 7, iul. 1984, p. 563—568.

E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Recuperarea N-metil-2-pirolidonei. N-metil-2-pirolidona este un solvent mult utilizat la rafinarea uleiurilor lubrifiante. Recuperarea şi refolosirea acesteia este o etapă importantă în orice tehnologie. Metoda prin care se realizează poate influenţa în mod semnificativ rentabilitatea procesului şi calitatea materialelor de bază. Datorită solubilităţii nelimitate a N-metil-pirolidonei în apă, tehnologiile de recuperare se bazează pe extracţia cu apă. Aceste tehnologii prezintă multe avantaje faţă de cele de recuperare a solvenţilor prin distilare.

GARDOS, GY., COVACS, M. ş.a., Hung. J. Ind. Chem. 11, nr. 4, 1983, p. 435—441.

T.Ş.

Instabilităţi termice la sinteza acetatului de vinil în reactoare cu pat fix. Pentru sinteza în fază gazoasă a acetatului de vinil din acetilenă şi acid acetic în reactoare cu pat fix se folosesc industrial catalizatori de acetat de zinc — cărbune activat, care însă îmbătrînesc repede. Din cauza reducerii activităţii catalizatorilor, temperatura de reacţie se stabileşte la 160—240°C. La această sinteză exotermă, în reactoare pot apare stări instabile de funcţionare. Asemenea instabilităţi termice conduc la scăderea producţiei şi la probleme de tehnica securităţii, astfel încît înlăturarea lor prezintă importanţă economică. Autorii au studiat instabilităţile termice ivite la sinteza acetatului de vinil într-un reactor de laborator. Ei au dedus că apariţia instabilităţilor termice este legată cauzal de polimerizarea acetilenei pe catalizator, catalizată de oxidul de zinc rezultat din acetat de zinc atunci cînd temperatura din reactor depăşeşte circa 195°C. Modelul elaborat pentru mecanismul instabilităţilor termice permite explicarea comportării reactoarelor cu pat fix folosite la sinteza acetatului de vinil în cadrul limitelor sensitive ale parametriilor.

ULRICH, D., ADLER, R. şi JANKOWSKI, H., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 6, iun. 1984, p. 239—243.

E. B.

Influenţa unui cauciuc cu terminaţii amino asupra rezistenţei la rupere a unor răşini epoxidice rigide. Deşi proprietăţile răşinilor epoxidice modificate cu un cauciuc depind de natura chimică a grupelor terminale, majoritatea lucrărilor experimentale din acest domeniu a fost efectuată cu cauciucuri avînd terminaţii carboxil şi se cunosc numai puţine rezultate cu privire la influenţa unor cauciucuri cu alte terminaţii. Articolul descrie rezultatele unui studiu experimental efectuat în vederea evaluării influenţei unui adaos de cauciuc lichid acrilonitrilco-buadienă cu terminaţii amino (ATBN) la o răşină epoxidică (DGEBA), în ceea ce priveşte rezistenţa la rupere. Reticularea s-a făcut la 120°C. S-a constatat o creştere mare a factorului critic (de la 200 la 2000 J/m^2) şi o reducere a modulului elastic (cu circa 14%). Deoarece proprietăţile răşinilor epoxidice modificate cu un cauciuc sînt puternic influenţate de condiţiile de lucru, au fost efectuate în paralel măsurători şi în cazul unor adaosuri cu cauciuc cu terminaţii carboxil (CTBN). Cea mai mare creştere a rezistenţei la rupere s-a obţinut la un adaos de 25% de bisfenol-A (factor critic = 5300 J/m^2). Toate amestecurile au arătat o tendinţă de înălbire, în special cele cu bisfenol.

LEVITE, G. şi BUTTA, E., Chim. Ind. (Milano), 66, nr. 4, apr. 1984 p. 233—237.

E.B.

COROZIUNE

Nitrofenolii ca inhibitori de coroziune pentru aliaje Al—Cu în hidroxid de sodiu. Este prezentat un studiu asupra inhibării coroziunii aliajului Al—4% Cu (B26S) în soluţii de hidroxid de sodiu, cu nitrofenoli. La concentraţie constantă de alcalii, eficienţa inhibitorului creşte cu concentraţia acestuia; la concentraţie constantă a inhibitorului eficienţa descreşte cu creşterea concentraţiei

în alcalii. Eficiența de inhibare rămîne constantă cu temperatura în domeniul 20—50°C, dar crește cu creșterea perioadei de imersie. La o concentrație a inhibitorului de 0,1—2,0% în 0,1 M NaOH, eficiența crește în ordinea *p*-nitrofenol < *m*-nitrofenol ≤ *o*-nitrofenol < fenol. Inhibitorii par să funcționeze prin adsorbție urmînd izoterma de adsorbție Langmuir. Datele de polarizare galvanostatică sugerează că toți cei patru compuși studiați sînt inhibitori de tip mixt.

TALATI, J. D. și MODI, R. M., J. Indian. Chem. Soc., 60, nr. 10, p. 944—948.

T.S.

DIVERSE

Energie din reziduuri agricole. Sînt revăzute diferite procese de recuperare a energiei din reziduuri agricole. Procesele pot fi clasificate, în mare, după cum urmează: (a) procese în fază apoasă sau biologice și (b) procese chimice pe cale uscată sau termochimice. Eficiența sistemelor de conversie a bioenergiei a crescut prin îmbunătățirile tehnologice efectuate în toate metodele importante de conversie. Sînt discutați factorii care afectează eficiența conversiei în diferite procese, și anume capacitatea de tamponare (alcalinitatea sistemului), necesitățile nutriționale, raportul C/N și temperatura. De asemenea este evidențiată importanța determinării factorilor optimi de operare pentru procesul respectiv: timpul de staționare, amestecarea și viteza de alimentare.

RADHIKA, L. G., SESHADRI, S. K. și MOHANDAS, P. N., J. Scient. Ind. Res., 43, nr. 1, ian. 1984, ian. 1984, p. 10—16.

T.S.

O contribuție la problemele exploziilor sferice de gaze. Articolul se bazează pe cercetări experimentale și considerații ale autorului, referitoare la exploziile sferice de gaze. În acest scop sînt discutate atît detonațiile sferice cît și deflagrațiile sferice. O detonație are loc numai cu inițiatori de aprindere bogați în energie, cum sînt explozivii. Pentru acțiunile distrugătoare ale detonațiilor sferice de gaze are importanță ca unda de detonație să inițieze o undă de șoc a aerului în afara amestecului detonabil gaz combustibil — aer. La deflagrație sferică de gaze se răspîndește un front sferic de flacără în amestecul gaz combustibil — aer, înaintea frontului de flacără alergînd o undă de presiune. Viteza de răspîndire a frontului de flacără, mărimea presiunii de explozie, precum și viteza de creștere a presiunii sînt în general mai mici decît la undele de detonație. În principiu, deflagrațiile nu sînt excluse la răspîndirea necontrolată a unor cantități mari de gaze, pe cînd detonațiile sferice de gaze sînt puțin probabile. Pe baza datelor experimentale, autorul a stabilit relații pentru calcularea presiunilor de explozie în cazul amestecurilor hidrogen — aer și propan — aer la deflagrații sferice. În urma deflagrațiilor sferice, pot apare unde de presiune cu o creștere relativ mică de presiune, dar nu unde de șoc, ca la detonații.

LÖSCH, F., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 6, iun. 1984, p. 255—256.

E.B.

Oxidarea ionilor de Cu(I) în prezența amoniacului și a diferitelor amine. Ionii de Cu(I), formați în timpul corodării circuitelor imprimate, inhibă reacția de corodare. Cu toate că oxidarea lor spontană este foarte rapidă, ionii de Cu(I) se acumulează în soluția de corodare. Pentru a completa datele de cinetică existente în literatură, autorii au cercetat oxidarea ionilor de Cu(I) de către oxigen adsorbit, în coloane cu bule și în reactoare cu agitare, la 20 și 54°C în prezența amoniacului, monoetanolaminei, dietanolaminei și trietanolaminei. S-a determinat interfața efectivă în coloanele cu bule și influența acesteia asupra vitezei de curgere a gazului și temperaturii soluției. Tipul de reacție și constantele de viteză de ordinul 2 și coeficientul de transfer de masă pentru lichid au fost determinate din experiențele efectuate în reactoare cu agitare.

SCHÖNWEITZ, T., VINCZE, L. și PAPP, S., Hung. J. Ind. Chem., 11, nr. 4, 1983, p. 387—402.

T.S.

Imobilizarea dehidrogenazei alcoolului din drojdie pe mărgele de rășină schimbătoare de anioni slab bazică. Dehidrogenaza de alcool din drojdie a fost imobilizată pe mărgele de rășină schimbătoare de anioni slab bazică, macroporoasă, Lewatit MP—64. După adsorbție, enzima a fost reticulată cu glutaraldehidă. Activitatea enzimei imobilizate a fost studiată în sistemul de reactor cu recirculare la $pH = 8{,}9$ și 303 K. S-a constatat că enzima imobilizată a fost destabilizată prin adăugare de clorhidrat de semicarbazidă la soluția tampon. O cantitate mai mare de proteină a fost atașată de suport cînd în soluția de enzimă era prezent etanolul, dar activitatea enzimei legate era mai mică decît în absența etanolului.

VASIĆ-RAČKI, D., Croat. Chem. Acta 57, nr. 2, 6 apr. 1984, p. 305—311

A.W.

Optimizarea proceselor prin adaptarea microorganismelor la controlul de proces. La optimizarea proceselor de producție biotehnologice, controlul procesului este adaptat de obicei la producători selecționați în mod corespunzător (respectiv îmbunătățiți ca randament prin manipulări genetice). Posibilitatea realizării unei creșteri a productivității și prin adaptarea producătorilor la controlul de proces (de exemplu la procese favorabile energetic) nu este luată în vedere de cele mai multe ori. Acest mod de abordare este ilustrat prin exemplul producției de etanol cu ajutorul drojdiei. Reiese de aici că o optimizare de proces pare posibilă nu numai prin adaptarea procesului (respectiv a materiei prime) la organisme, ci și prin adaptarea organismului la un procedeu determinat. Cu ajutorul unor metode genetice, ca mutația (obținerea de mutanți de defecte de respirație) și recombinarea („mobilizarea" genelor care declanșează agregarea celulelor, este posibil să se modifice în așa fel organismul, încît el să poată fi folosit pentru producție fie după tehnologii determinate, fie după tehnologii mai simple. Așa cum se arată în cazul drojdiei din etanol, productivitatea poate fi optimizată nu numai prin creșterea randamentului producătorului — îmbunătățirea directă a speciei —, ci și prin utilizarea unor procedee mai avantajoase din punct de vedere economic, la care organismul trebuie adaptat în mod specific.

STAHL, U., Chem. Ind., 107, (XXXVI), nr. 4, apr. 1984, p. 219—221.

A.W.

Recuperarea aluminei din cenușile de termocentrală. Separarea aluminei de ceilalți oxizi din cenușile rezultate la arderea cărbunilor se realizează dificil datorită asocierii structurale cu componentul majoritar, silicea. S-a experimentat posibilitatea recuperării economice a aluminei prin procesul cu sulfat de amoniu. Pe baza testelor efectuate au fost determinate condițiile optime de operare, care corespund recuperării maxime a aluminei, în domeniul de temperatură 300—600°C. S-a analizat rolul principalilor parametri (temperatura și concentrația soluției acide) asupra randamentului final.

PELOSO, A., ROVATTI, M., Riv. dei Comb., 38, br. 1, ian. 1984, p. 3—6.

T.S.

(Urmare din nr. 10/1984)

Indicatori tehnico-economici '84

78. *PROCEDEE DE GAZEIFICARE A CĂRBUNILOR*

a. Procedeul British Gas Corp.-Lurgi

Acest procedeu permite obţinerea gazului de sinteză ce poate fi utilizat la fabricarea amoniacului, în procesele de oxosinteză, sau ca gaz combustibil prin gazeificarea unei game largi de tipuri de cărbune, inclusiv a celor bituminoşi, ce se aglomerează la încălzire, sau a cărbunilor inferiori, care expandează.

Ca subproduse din procesul de gazeificare rezultă sulf (în funcţie de conţinutul acestuia în cărbunele utilizat), amoniac, hidrocarburi superioare, precum şi o zgură vitrificată.

Pentru realizarea procesului, cărbunele de orice dimensiuni, de la praf şi pînă la bulgări de 7,5 cm diametru, sînt introduşi, în mod continuu, într-un gazeificator cilindric vertical, echipat la partea superioară cu un alimentator cu pîlnie, astfel ca, în timpul funcţionării, gazeificatorul să fie în mod continuu menţinut plin cu combustibil. Pulberile de cărbune sînt injectate cu ajutorul unor conducte laterale. Prin acelaşi sistem, se injectează şi oxigenul şi aburul, care, în contact cu cărbunele, reacţionează cu formare, în principal, de oxid de carbon şi hidrogen. Gudroanele şi alte subproduse organice se recuperează din gazele rezultate, fie pentru valorificare, fie pentru a fi reintroduse în gazeificator. Procesul de gazeificare decurge la presiunea de 24 at; iar raportul dintre vaporii de apă şi oxigen este de 1,3 vol/vol. Zgura topită, ce se evacuează din gazeificator pe la partea inferioară a acestuia, reţine toată cenuşa rezultată din proces. Prin răcirea rapidă a zgurei, ea se transformă într-o frită sticloasă. Temperatura la care ies gazele din instalaţii este de 500°C. În funcţie de necesităţi, ele pot suferi purificări suplimentare. Compoziţia gazelor brute, care depinde şi de natura cărbunilor folosiţi, variază în următoarele limite, în % vol.;

Hidrogen	27,2—28,9	Etilenă	0,2—0,2
Oxid de carbon	58,1—54,9	Azot	3,9—4,4
Metan	6,8— 7,1	Bioxid de carbon	2,9—3,4
Etan	0,5— 0,6	Hidrogen sulfurat	0,4—0,5

Prin procedeul descris, un gazeificator cu un diametru de 2 m gazeifică 350 t cărbune pe zi. El a fost ţinut în exploatare peste 7 000 ore, pentru determinarea parametrilor optimi de funcţionare, la diferite sorturi de cărbuni. Din anul 1982, a fost pus în funcţiune un gazeificator cu un diametru de 2,5 m.

b. Procedeul Conoco cu acceptor de bioxid de carbon

Acest procedeu permite gazeificarea cărbunilor subbituminoşi sau a lignitului, pentru obţinerea gazului natural substituit, sau a gazului de sinteză.

El constă din introducerea cărbunilor uscaţi şi pulverizaţi într-un gazeificator cu pat fluidizat, unde, în prezenţa aburului, la temperatura de 780°C şi la presiunea de 10 at, are loc formarea gazului de sinteză. Pentru menţinerea temperaturii de lucru menţionată este necesară introducerea în gazeificator a unui acceptor de bioxid de carbon, sub formă de pulbere. Ca acceptor, se utilizează oxidul de calciu, care reacţionează exoterm în zona de gazeificare, cu formare de carbonat de calciu, cedînd căldura generată pulberii de cărbune supusă gazeificării. Gazele rezultate din proces (în care circa 70% din cărbunele introdus este gazeificat) sînt răcite rapid şi spălate, pentru reţinerea pulberilor antrenate. Compuşii cu sulf existenţi în gazele răcite sînt eliminaţi prin procedeele convenţionale, după care gazele sînt supuse metanizării, iar excesul de bioxid de carbon, eliminat. Pe această cale, rezultă un gaz natural substituit care, după comprimare şi deshidratare, poate fi introdus în reţeaua de distribuţie a gazelor naturale.

Acceptorul de bioxid de carbon parţial carbonatat este evacuat din gazeificator pe la baza acestuia şi transportat pneumatic pînă la un generator, unde este calcinat prin arderea gudroanelor negazeificate în gazeificator. Regeneratorul funcţionează la temperatura de 1100°C şi la presiunea de 10 at, condiţii în care carbonatul de calciu se descompune în oxid de calciu şi bioxid de carbon. Căldura gazelor reziduale din generatorul de oxid de calciu se recuperează, sub formă de abur de înaltă presiune, iar gazele sînt apoi destinse printr-o turbină, pentru recuperarea energiei.

Procedeul descris nu a fost încă industrializat ci numai experimentat, într-o instalaţie pilot cu o capacitate de prelucrare de 25—40 t/zi cărbune. Programul experimental, care a durat cinci ani, s-a încheiat la sfîrşitul anului 1977, conform afirmaţiilor autorilor, cu deplin succes.

c. Procedeul Cogas

Acest procedeu permite obţinerea de gaze naturale substituite, de benzine de calitate superioară şi de motorine, sau de ţiţei brut substituit, din orice tip de cărbune, cu un conţinut de sulf oricît de mare.

Pentru prelucrarea cărbunilor prin acest procedeu, aceştia sînt măcinaţi şi introduşi la presiuni de 3,5 at într-un reactor de piroliză, cu pat fluidizat cu mai multe trepte, în care are loc atît uscarea cărbunilor, cît şi separarea substanţelor volatile.

Gudroanele şi cenuşa, care se separă din reactorul de piroliză, sînt introduse într-un reactor cu pat fluidizat, în care sînt gazeificate, cu ajutorul vaporilor de apă, cu obţinerea de gaze de sinteză. Gazul de sinteză rezultat este folosit la reactorul de piroliză, pentru asigurarea temperaturii necesare acestui proces.

La ieşirea din reactorul de piroliză, gazele conţin şi un amestec variat de hidrocarburi, relativ asemănător compoziţiei ţiţeiului brut, aşa încît amestecul de gaze şi vapori este răcit (cu recuperarea căldurii), pentru condensarea ţiţeiului brut substituit din gazul de sinteză. Acesta din urmă, după purificare, este supus metanizării, eliminării bioxidului de carbon, deshidratării, şi comprimării, pentru a putea fi introdus în reţeaua de gaze naturale. Căldura de reacţie necesară obţinerii gazului de sinteză este asigurată de arderea cu aer a cocsului, ce se găseşte sub forma unor particule fine în amestec cu zgura. Cenuşa este evacuată din arzător sub formă topită, iar gazele rezultate, fierbinţi, sînt introduse în reactorul de piroliză cu pat fluidizat. Cenuşa evacuată este total lipsită de carbon.

Procedeul descris a fost experimentat într-o instalaţie pilot, cu o capacitate de gazeificare de 100 t/zi cărbune. Experimentările au durat 4 ani şi s-au încheiat la sfîrşitul anului 1981.

d. Procedeul Exon de gazeificare catalitică a cărbunilor

Acest procedeu de obţinere a gazelor naturale substituite permite folosirea unei game largi de cărbuni, incluzînd lignitul, cărbunii subbituminoşi şi cărbunii bituminoşi.

Acest procedeu constă din tratarea cărbunelui, măcinat în prealabil, cu o soluţie apoasă, conţinînd catalizatori, după care, granulele sînt introduse, în proces continuu, într-un gazeificator cu pat fluidizat, în care agentul de fluidizare este alcătuit dintr-un amestec de vapori de apă, oxid de carbon şi hidrogen recirculat.

Din gazele rezultate din reactorul de gazeificare, excesul de vapori de apă este condensat, iar bioxidul de carbon şi hidrogenul sulfurat existente în gaze sînt separate, prin procedeele convenţionale de tratare a gazelor acide cu solvenţi.

Metanul din gazele astfel purificate este separat criogenic de oxidul de carbon şi de hidrogen, care se recirculă în reactor ca agent de fluidizare. Cenuşa conţinînd catalizatorul, precum şi restul de cărbune negazeificat, este evacuată, în mod continuu, şi, după răcire, separată cu apă, în care se recuperează catalizatorul utilizat (hidroxidul de potasiu), în proporţie de 70%.

Acest procedeu se caracterizează printr-o particularitate unică, şi anume, că, în acelaşi reactor, au loc, simultan, procesele de gazeificare şi cele de metanizare, reacţiile ajungînd la un echilibru în favoarea formării metanului, la temperaturile relativ joase la care decurge procesul (700°C) şi la presiuni de 35 at. Căldura necesară procesului de gazeificare (care este un proces endoterm) este asigurată de exotermocitatea reacţiilor de metanizare, aşa încît în procesul de gazeificare, pe ansamblul său, nu este necesară introducerea de oxigen sau de aer pentru combustia parţială a cărbunilor.

Consumul de abur pe tona de cărbune uscat supus gazeificării în acest procedeu este de 1,3—1,6 t, iar consumul de hidroxid de potasiu, folosit drept catalizator, este de 120 kg/t cărbune uscat.

Procedeul a fost experimentat, încă din anul 1979, într-o instalaţie micropilot, urmînd ca în anul 1985 să fie experimentat într-o instalaţie pilot, cu o capacitate de prelucrare de 90 t/zi cărbune.

Este probabil că, pe parcursul următoarelor experimentări, să se găsească soluţii mai eficiente de recuperare a catalizatorului, în vederea reducerii costului gazeificării.

e. Procedeul Foster Wheeler de gazeificare în două trepte

Acest procedeu de gazeificare care permite obţinerea unor gaze combustibile cu putere calorică relativ mică, datorită conţinutului ridicat de azot pe care-l au, constă din gazeificarea unei game largi de cărbuni, introduşi sub formă măcinată, la mărimi între 1 şi 8 cm.

Gazeificatorul folosit se caracterizează prin faptul că funcţionează la presiuni reduse (cu puţin peste presiunea atmosferică) şi asigură realizarea procesului în două zone de lucru, şi anume, una superioară, care este, de fapt, o zonă de distilare (în care procesele volatile existente în cărbuni se separă, fără a fi supuse cracării) şi o zonă inferioară, de gazeificare propriu-zisă.

Gazele rezultate din zona de distilare sînt amestecate cu cele rezultate din zona de gazeificare, după ce acestea din urmă au fost trecute printr-un ciclon, în vederea separării particulelor solide antrenate. Cu acest prilej, se recuperează şi o fracţiune de hidrocarburi grele, ce pot fi utilizate drept combustibil. Apoi, gazele sînt răcite, cu recuperarea căldurii, şi, în final, spălate cu apă, într-un scruber. Randamentul termic total este de 85—90%.

Diametrul gazeificatoarelor industriale ce folosesc acest procedeu variază de la 2 la 4 m, ele avînd capacităţi de prelucrare de la 1,1 la 4,5 t cărbuni/h.

Pentru un gazeificator cu o capacitate de prelucrare de 4,5 t/h, consumul de utilităţi este următorul:

— abur de joasă presiune	0,65 t/h
— energie electrică	150 kW/h
— apă dedurizată	180 l/h

Compoziţia medie a gazelor rezultate este, în % vol, următoarea:

— hidrogen	14—16
— metan	2,6—3,0
— oxid de carbon	29,0—30,0
— bioxid de carbon	3,0—4,0
— azot	47,6—51,4

Procedeul descris este aplicat în 10 instalaţii industriale, din care, una în S.U.A. şi 9 în Africa de Sud.

f. Procedeul G.I. de gazeificare în două trepte

Acest procedeu permite obţinerea unor gaze combustibile cu puteri calorice relativ mici, prin gazeificarea cărbunilor bruni a lignitului, a cărbunilor bituminoşi, a antracitului sau a cocsului.

Ca şi în procedeul anterior, folosirea a două trepte de gazeificare permite, de fapt, o distilare lentă a cărbunilor, urmată de o gazeificare propriu-zisă a cocsului rezultat de la prima fază.

Instalaţia poate fi concepută astfel încît să funcţioneze continuu sau discontinuu, cu adaos de oxigen în locul aerului. Puterea calorică a gazelor rezultate variază, în cazul gazeificării cocsului, de la 1300 Kcal/Nm³, dacă se foloseşte aer, la 3000 kcal/Nm³, dacă se foloseşte oxigenul.

Gazeificatoarele industriale au diametre de 1,4—4 m, cele mai mari avînd o capacitate de prelucrare de 5 t cărbuni/h.

Randamentul termic al instalaţiei poate atinge 90%, în cazul utilizării instalaţiei în proces continuu. Procedeul descris este industrializat de mulţi ani. În prezent, pe plan mondial, sînt în funcţiune circa 40 de instalaţii, altele 4 fiind în curs de construcţie.

g. Procedeul Hygas

Acest nou procedeu de gazeificare permite transformarea oricărui tip de cărbune într-un gaz natural substituit, ce poate fi folosit în locul gazului metan. Ca materii prime, se folosesc cărbunele, apa şi aerul.

În proces se asigură o hidrogenare directă a cărbunelui la metan, în condiţii de eficienţă optimă. În produsul finit rezultat, circa 2/3 din metanul existent provine din gazeificator, restul de 1/3, din reacţii de metanizare, ce au loc prin prelucrarea celorlalţi componenţi rezultaţi din gazeificare.

Cărbunele destinat gazeificării este măcinat şi uscat.

În cazul în care cărbunele folosit manifestă tendinţe de aglomerare, este întîi preîncălzit, cu ajutorul unui curent de aer, într-o coloană în pat fluidizat, la temperatura de 400°C, cu recuperarea produselor gazoase rezultate. În cazul cărbunilor subbituminoşi şi al lignitului, această pregătire a cărbunelui nu este necesară. Granulele uscate de cărbune sînt amestecate cu o fracţiune lichidă de ulei recuperată din proces şi pompate, pe o conductă, la partea superioară a hidrogazeificatorului, care este alcătuit din 4 compartimente succesive, aşezate unul sub altul. În fiecare compartiment, cărbunele este supus prelucrării în pat fluidizat, trecînd succesiv, de sus în jos, prin toate compartimentele. Gazele necesare fluidizării granulelor de cărbune sînt introduse, separat, în fiecare compartiment. În primul compartiment, de la partea superioară a hidrogazeificatărului, şlamul de cărbune este uscat, cu ajutorul căldurii existente în gazele ce provin de la celelalte compartimente, temperatura de lucru, în acest compartiment, fiind de circa 330°C. După ce granulele de cărbune s-au uscat, trec prin cădere în al doilea compartiment, unde sînt hidrogazeificate în pat fluidizat, cu ajutorul hidrogenului, produs într-un compartiment inferior. În aceste condiţii, are loc formarea a circa 33% din metanul total, temperatura de lucru fiind de 700—750°C.

De aici, cărbunele trece în cel de-al treilea compartiment de înaltă temperatură (850—900°C), în care are loc formarea a încă unei treimi din metanul total rezultat.

Cocsul rămas se evacuează în al patrulea şi totodată ultimul compartiment al hidrogazeificatorului, în care are loc gazeificarea acestuia, în prezenţa vaporilor de apă şi a oxigenului, la temperaturi de circa 1000°C, cu formare de oxid de carbon şi hidrogen.

Randamentul global de transformare a carbonului din cărbune este de, aproximativ, 85—90%. Cenuşa ce se evacuează pe la baza hidrogazeificatorului este răcită, cu recuperarea căldurii. Gazele rezultate din compartimentele de gazeificare după răcirea şi recuperarea fracţiunilor lichide ce sînt utilizate la prepararea şlamului de cărbune, sînt supuse desulfurării. Gazul de sinteză rezultat din ultimul compartiment este supus unui proces de metanizare catalitică. După eliminarea bioxidului de carbon, gazele provenite de la toate circuitele conţin metan şi mici cantităţi de azot şi hidrogen, precum şi urme de oxid de carbon.

Procedeul descris a fost experimentat într-o instalaţie pilot, cu o capacitate de producţie de 50 000 Nm³/zi gaz natural substituit.

(Continuare în nr. 12/1984)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80, int 148; cont virment 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

NEFERAL

Întreprinderea metalurgică NEFERAL

Produce și livrează:

- Aliaje de cupru-staniu-bronz cu staniu (blocuri)
- Aliaje de cupru-aluminiu (blocuri)
- Aliaje cupru-zinc (alame) turnate în blocuri
- Aliaje de zinc pentru turnare sub presiune (blocuri)
- Aliaje de lipit pe bază de staniu și plumb
- Aliaje de lipit în formă de sîrmă și tubulare cu decapant
- Aliaje de plumb cu stibiu (blocuri)
- Aliaje tipografice (blocuri)
- Aliaje de aluminiu turnate în blocuri
- Aliaje antifricțiune pe bază de staniu, plumb (blocuri)
- Amestecuri de pulberi de carburi dure omogenizate liate cu cauciuc „gata de presare".

Centrala industrială de metale neferoase și rare București

INTREPRINDEREA METALURGICĂ DE METALE NEFEROASE ZLATNA

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

- pulbere de aluminiu pentru betoane celulare autoclavizate
- acid sulfuric tehnic de contact
- sulfat de cupru tehnic
- sulfat de magneziu farmaceutic
- sulfat de magneziu tehnic
- sulfat de fier (II) tehnic

ARGETER® — brand of the polystyrene produced by the Petrochemical Works Pitești — Romania

ARGETER® is marked, first and foremost, by the remarkable qualities combined in all the assortments manufactured by us. Its properties and the manifold possibilities of utilizing it, make of the ARGETER® polystyrene a product which is quite necessar in numerous and various industrial branches.

The Petrochemical Works Pitești — Romania offers you the following selection:

- ARGETER® for general purpose
- ARGETER® shock-resistant (types PAS 1 and PAS 4)
- ARGETER® gasified beads with C_5 fraction
- ARGETER® cellular
- ARGEPOL® acrylobutadiene-styrene copolymers

ARGETER® and ARGEPOL® — these are two brands of the polymers turned out by the Petrochemical Works Pitești, which ensures you the prompt delivery of such guaranteed high-quality products, easy to be processed and having a long useful life. And a last detail: they have a very wide range of utilizations — from the packaging industry up to the electronics and building industries.

PRODUCER:
PETROCHEMICAL WORKS PITEȘTI
127, Petrochimiștilor Blvd
Pitești—ROMANIA
Telephone: 32049

EXPORTER:
CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Blvd.
Bucharest—ROMANIA
Telephone: 16 06 36

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

Str. Uzinei, nr. 1 • Telefon : 16101—16106 • Telex : 048271 • Rîmnicu Vîlcea

1985 FEB 05

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ

POLICLORURĂ DE VINIL-URMĂTOARELE SORTIMENTE: VALOARE K 58 — 70.

OLTVIL
OLTVIL pentru uz alimentar
OLTVIL biomedical
OLTVIL SE pentru uz electrotehnic
Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil

SOLVENȚI CLORURAȚI

tetraclorură de carbon
percloretilenă
metilcloroform
clorură de etil
etilenclorhidrină

PRODUSE ANORGANICE

Sodă caustică solidă
Sodă caustică soluție
Clor lichid
Acid clorhidric de sinteză
Acid clorhidric organic
Hipoclorit de sodiu

E1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

decembrie 1984
vol. 35 pag. 1065—1160
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (12) 1065—1160 (1984)

12

Vegyészet

REFERÁLVA

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

Str. Uzinei, nr. 1 • Telefon : 16101—16106 • Telex : 048271 • Rîmnicu Vîlcea

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ

POLICLORURĂ DE VINIL- URMĂTOARELE SORTIMENTE: VALOARE K 58 — 70.

OLTVIL
OLTVIL pentru uz alimentar
OLTVIL biomedical
OLTVIL SE pentru uz electrotehnic
Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil

SOLVENȚI CLORURAȚI

tetraclorură de carbon
percloretilenă
metilcloroform
clorură de etil
etilenclorhidrină

PRODUSE ANORGANICE

Sodă caustică solidă
Sodă caustică soluție
Clor lichid
Acid clorhidric de sinteză
Acid clorhidric organic
Hipoclorit de sodiu

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

decembrie 1984
vol. 35, pag. 1065—1160
Chem. Abs.:
RCBUAU 35(12) 1065—1164
(1984)

12

COLEGIUL DE REDACȚIE

MARIA IONESCU (președinte); GAVRIL MUSCA (vicepreședinte); SEVER ȘERBAN (vicepreședinte).

FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție); CAMELIA STANCIU (redactor)

G. DINU
Omagiu tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu 1068

D. GIURGIU, V. HAMCIUC și A. ANGHELUȚĂ
Siliconi — obținere, proprietăți și aplicații 1073

G. POP, I. IOSIF, M. BOZEȘANU, N. I. IONESCU
Conversia metanolului la olefine pe catalizatori zeolitici 1078

A. PISCUREANU, B. ALBRECHT, M. VINCZE, E. MAURER și R. STOICA
Aspecte privind obținerea și domeniile de utilizare a agenților de suprafață propoxilați 1081

C. GHEORGHIU și C. GURAN
Bromo-oxo-complecși ai molibdenului (V) cu derivați de biguanidină 1085

L. BADEA
Analiza sistemelor tehnologice în condiții de incertitudine 1089

A. CUTCUTACHE
Limbaj orientat pe problema simulării funcționării instalațiilor chimice 1092

Ș. UNGUREANU
Diagnosticarea tehnică a unui reactor chimic prin analiza sensibilității inverse 1097

C. STRĂTULĂ, G. SBURLEA și T. MIHAI
Recuperarea fenolului din apele reziduale sulfatice 1104

S. STERNBERG, A. MATEESCU, V. BRÂNZOI și D. MATEESCU
Coroziunea plumbului și aliajelor sale în soluții mixte H_2SO_4—H_3PO_4 1108

A. NICOLESCU și S. D. ILIE
Radiotermoluminescența aplicată la determinarea energiilor transferate prin intermediul defectelor și rolul acestora în actul catalitic 1114

M. RĂILEANU
Efecte de solvent. IV. O metodă practică de alegere a fazelor mobile binare pentru separarea cromatografică a substanțelor 1119

A. BOLD, A. POPA, M. CRUCEANU și E. POPOVICI
Site moleculare NaX — faze staționare în cromatografia pe strat subțire. I. Formarea straturilor și posibilități de separare 1123

R. NUȚESCU și D. N. TODOR
Determinarea carbonaților metalelor alcalino-pământoase prin metode termice după raportul MeO/H_2O 1127

N. BONCIOCAT, M. BORDA, S. BORCA, L. IVANOV și A. POPOVICI
Metodă și electrod-sumă pentru determinarea concentrației totale de ioni liberi din soluții. II. O nouă expresie a potențialului de difuziune 1130

SCURTE COMUNICĂRI

M. GEORGESCU și N. PĂSĂRIN
Autodotarea cu aparatură a laboratoarelor chimice 1072

L. KÉKEDY și F. KORMOS
Confecționarea unor senzori electrochimici fără metal nobil pe bază de film de SnO_2 1137

G. KALMUȚCHI și J. HERDAN
Comportarea termoanalitică a produșilor de reacție ai izobutenei sulfoclorurate cu unii alchilxantogenați alcalini 1138

• **Documentare 1148** • **Noutăți pe meridiane 1140** • **Recenzii 1084, 1091, 1107, 1113, 1118, 1122, 1136,**
Index alfabetic pe autori 1157 • **Index alfabetic pe subiecte 1159**

COPERTA: Combinatul de Îngrășăminte Chimice — Bacău. Vedere parțială

CONTENTS

G. DINU

Homage Paid to Academician Doctor Engineer Elena Ceaușescu 1068

G. GIURGIU, V. HAMCIUC, A. ANGHELUȚĂ

Silicones — Preparation, Properties and Applications 1073

G. POP, I. IOSIF, M. BOZEȘANU, N. I. IONESCU

Methanolkonversion bei Olefinen auf zeolytische Katalysatoren 1078

A. PISCUREANU, B. ALBRECHT, M. VINCZE, E. MAURER, R. STOICA

Obtaining and Application Fields of Propoxylated Surfactants 1081

C. GHEORGHIU, C. GURAN

Bromo-oxo-complexes of Molibdenum (V) with Biguanidine Derivatives 1085

L. BADEA

Analysis of Process Systems Under Conditions of Uncertainty 1089

A. CUTCUTACHE

Language Oriented Towards the Simulation of Chemical Plants Operation 1092

Ș. UNGUREANU

Technical Diagnosis of a Chemical Reactor by the Analysis of the Inverse Sensibility 1097

C. STRĂTULĂ, G. SBURLEA, T. MIHAI

Recovery of Phenol from Sulphatic Wasted Waters 1104

S. STERNBERG, A. MATEESCU, V. BRÂNZOI, D. MATEESCU

Lead and Its Alloys Corrosion in Mixed Solutions of H_2SO_4—H_3PO_4 1108

A. NICOLESCU, S. D. ILIE

Radiothermoluminiscence Applied to the Determination of Energies Transfered by Means of Deffects and Their Role in the Catalytic Act 1114

M. RĂILEANU

Solvent Effects. IV. A Practical Method of Choosing Binary Mobile Phases for the Chromatographical Separation of Substances 1119

A. BOLD, A. POPA, M. CRUCEANU, E. POPOVICI

NaX Molecular Sieves — Stationary Phases in Thin Layer Chromatography. I. Formation of Strata and Separation Possibilities 1123

R. NUȚESCU, D. N. TODOR

Determination of Alkaline Metals Carbonates by Thermal Methods Function of the MeO/H_2O Ratio 1127

N. BONCIOCAT, M. BORDA, S. BORCA, L. IVANOV, A. POPOVICI

Method and Sum-electrode for the Determination of the Total Concentration of Free Ions in Solutions. II. A New Expression of the Diffusion Potential 1130

BRIEF REPORTS

M. GEORGESCU

Self-equiping with Apparata of the Chemical Labs 1072

L. KEKEDY, F. KORMOS

Electrochemical Sensors Obtained on the Basis of SnO_2 Film, Without Noble Metal 1137

G. KALMUȚKI, J. HERDAN

Thermoanalytical Behaviour of the Sulphochlorinated Isobutene with Some Alkalines Alkil-xantogenated Reaction Products 1138

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Cover: Chemical Fertilizers Plant — Bacău. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Г. ДИНУ

Дан уважения академику доктору инженеру Елене Чаушеску 1068

Д. ДЖУРДЖУ, В. ХАМЧУК, А. АНГЕЛУЦЭ

Силиконы — Получение, свойства и применение 1073

ДЖ. ПОП, И. ИОСИФ, М. БОЗЕШАНУ, Н. И. ИОНЕСКУ

Конверсия метанола у олефинов на цеолитных катализаторах 1078

А. ПИСКУРЯНУ, Б. АЛЬБРЕХТ, М. ВИНЦЕ, Е.МАУРЕ Р, Р. СТОЙКА

Получение и области применения пропоксилированных поверхностных веществ 1081

К. ГЕОРГИУ, К. ГУРАН

Бромо-оксо-комплексы молибдена (V) с производными бигуанидина 1085

Л. БАДЯ

Анализ технологических систем в условиях неуверенности 1089

А. КУТКУТАКЕ

Язык, ориентированный на симулирование работы химических установок 1092

Ш. УНГУРЯНУ

Технический диагноз химического реактора анализом обратной чувствительности 1097

К. СТРЭТУЛЭ, Г. СБУРЛЯ, Т. МИХАЙ

Рекуперация фенола из сульфатных сточных вод 1104

С. ШТЕРНБЕРГ, А. МАТЕЕСКУ, В. БРЫНЗОЙ, Д. МАТЕЕСКУ

Коррозия свинца и его сплавов в смешанных растворах H_2SO_4—H_3PO_4 1108

А. НИКОЛЕСКУ, С. Д. ИЛИЕ

Применение радиотермолюминисценции при определении энергий, переносимых посредством дефектов и роль последних в каталитическом акте 1114

М. РЭИЛЯНУ

Эффекты растворителя. IV. Практический метод выбора подвижных бинарных фаз для хроматографического разделения веществ 1119

А. БОЛД. А. ПОПА, М. КРУЧАНУ, Е. ПОПОВИЧИ

Молекулярные сита NaX — стационарные фазы в тонкослойной хроматографии. I. Образование слоев и возможность разделения 1123

Р. НУЦЕСКУ, Д. Н. ТОДОР

Определение карбонатов щелочно-земельных металлов термическими методами по соотношению MeO/H_2O 1127

Х. БОНЧОКАТ, М. БОРДА, С. БОРКА, Л. ИВАНОВ, А. ПОПОВИЧ

Метод и электрод-сумма для определения общей концентрации свободных ионов в растворах. II. Новое выражение диффузионного потенциала, 1130

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. ДЖОРДЖЕСКУ

Самообеспечение химических лабораторий аппаратурой 1072

Л. КЕКЕДИ, Ф. КОРМОС

Конфекционирование электрохимических сензоров без благородного металла на основе пленки из SnO_2 1137

Д. КАЛЬМУЦУИ, И. ХЕРДАН

Термоаналитическое поведение продуктов реакции между сульфохлорированным изобутеном и некоторыми щелочными алкил-ксантогенатами 1138

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Обложка: Комбинат химических удобрений — Бакэу. Частичный вид

INHALT

G. DINU
Huldingung der Genossin Akademiker Doktor Ingenieur Elena Ceaușescu 1068

D. GIURGIU, V. HAMCIUC, A. ANGHELUȚĂ
Silikone — Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen 1073

G. POP, I. IOSIF, M. BOZEȘANU, N. I. IONESCU
Konversion des Methanols zu Olefinen auf zeolithischen Katalysatoren 1078

A. PISCUREANU, B. ALBRECHT, M. VINCZE, E. MAURER, R. STOICA
Herstellung und Anwendungsgebiete der propoxylierten Oberflächenmittel 1081

C. GHEORGHIU, C. GURAN
Brom-oxo-verbindungen des Molibdäns (V) mit Biguanidinderivaten 1085

L. BADEA
Analyse der verfahrenstechnischen Systeme in den Unsicherheitsbedingungen 1089

A. CUTCUTACHE
Auf dem Simulieren des Betriebs der chemischen Anlagen ausgerichtete Programmierungssprache 1092

Ș. UNGUREANU
Technische Diagnose eines chemischen Reaktors durch die Analyse der inversen Empfindlichkeit 1097

C. STRĂTULĂ, G. SBURLEA, T. MIHAI
Einige Aspekte der Rückgewinnung des Phenols aus den sulfathaltigen Abwässern 1104

S. STERNBERG, A. MATEESCU, V. BRÂNZOI, D. MATEESCU
Korrosion des Bleis und dessen Legierungen in den gemischten Lösungen H_2SO_4—H_3PO_4 1108

A. NICOLESCU, S. D. ILIE
Radiothermolumineszenz, angewandt zur Bestimmung der durch Fehler übertragenen Energien und derer Rolle im katalytischen Vorgang 1114

M. RĂILEANU
Lösungsmittelwirkungen. IV. Eine angewandte Methode zur Wahl der beweglichen binären Phasen zur chromatographischen Trennung der Stoffe 1119

A. BOLD, A. POPA, M. CRUCEANU, E. POPOVICI
Molekularsiebe NaX als Stationärphasen in der Dünnschichtchromatographie. I. Bildung der Schichte und Trennungsmöglichkeiten 1123

R. NUȚESCU, D. N. TODOR
Bestimmung der Carbonate der Erdalkalimetalle durch thermische Methoden nach dem Verhältnis MeO/H_2O 1127

N. BONCIOCAT, M. BORDA, S. BORCA, L. IVANOV, A. POPOVICI
Methode und Summenelektrode zur Bestimmung der Gesamtkonzentration der freien Ionen aus den Lösungen. II. Ein neuer Ausdruck des Diffusionspotentials 1130

KURZBERICHTE
M. GEORGESCU
Selbstausrüstung der chemischen Labors mit Apparatur 1072

L. KÉKEDY, F. KORMOS
Herstellung einiger elektrochemischer Fühler ohne Edelmetall auf Basis von SnO_2 — Film 1137

G. KALMUȚCHI, J. HERDAN
Thermoanalytisches Verhalten der Reaktionsprodukte des mit einigen Alkalialkylxantogenaten sulfchlorierten Isobutens 1138

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das Kombinat für chemische Düngemittel — Bacău. Teilansicht

SOMMAIRE

G. DINU
Hommage à l'académicien, Docteur ès Sciences, Ingéniur Elena Ceaușescu 1068

D. GIURGIU, V. HAMCIUC, A. ANGHELUȚĂ
Silicones — obtention, propriétés et applications 1073

G. POP, I. IOSIF, M. BOZEȘANU, N. I. IONESCU
Conversion du méthonol à oléfines sur des catalyseurs zéolithiques 1078

A. PISCUREANU, B. ALBRECHT, M .VINCZE, E. MAURER, R. STOICA
Obtention et domaines d'application des tensio-actifs propoxylés 1081

C. GHEORGHIU, C. GURAN
Bromo-oxo-complexes du molybdène (V) avec des dérivés de biguanidine 1085

L. BADEA
Analyse des systèmes technologiques en conditions d'incertitude 1089

A. CUTCUTACHE
Langage orienté vers le problème de la simulation du fonctionnement des installations chimiques 1092

Ș. UNGUREANU
Diagnostic technique d'un réacteur chimique par l'analyse de la sensibilité inverse 1097

C. STRĂTULĂ, G. SBURLEA, T. MIHAI
Quelques aspects concernant la récupération du phénol des eaux résiduaires sulfatiques 1104

S. STERNBERG, A. MATEESCU, V. BRÂNZOI, D. MATEESCU
Corrosion du plomb et de ses alliages en solutions mixtes H_2SO_4—H_3PO_4 1108

A. NICOLESCU, S. D. ILIE
Radiothermoluminiscence appliquée à la détermination des énergies transférées par l'intermède des défauts et le rôle de ceux-ci dans l'acte catalytique 1114

M. RĂILEANU
Effects de solvent. IV. Une méthode pratique pour choisir les phases mobiles binaires pour la séparation chromatographique des substances 1119

A. BOLD, A. POPA, M. CRUCEANU, E. POPOVICI
Tamis moléculaires NaX — phases stationnaires en chromatographie à couche mince. I. Formation des couches et possibilités de séparation 1123

R. NUȚESCU, D. N. TODOR
Détermination des carbonates des métaux alcalino-terreux par méthodes thermiques selon le rapport MeO/H_2O 1127

N. BONCIOCAT, M. BORDA, S. BORCA, L. IVANOV, A. POPOVICI
Méthode et électrode-somme pour déterminer la concentration totale d'ions libres des solutions. II. Une nouvelle expression du potentiel de diffusion 1130

BRÈVES COMMUNICATIONS
M. GEORGESCU
Autodotation avec appareillage des laboratoires chimiques 1072

L. KÉKEDY, F. KORMOS
Confectionnement de quelques sensors électrochimiques sans métal noble à base de film de SnO_2 1137

G. KALMUȚCHI, J. HERDAN
Comportement thermoanalytique des produits de réaction de l'isobutène sulfochloruré avec quelques alkyl-xanthogénates alcalins 1138

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Combinat d'Engrais Chimiques — Bacău. Vue partielle

Strălucită contribuție la dezvoltarea
și afirmarea științei românești

Omagiu tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu

GHEORGHE DINU
ministrul industriei chimice,

Știința românească, puternic legată de țelurile fundamentale ale partidului și poporului nostru, de cauza nobilă a făuririi societății socialiste, a cunoscut, îndeosebi după Congresul al IX-lea al Partidului Comunist Român, o puternică dezvoltare și afirmare, atît prin proporțiile, cît și prin calitatea sa, fiind angajată în rezolvarea unor obiective majore, care poartă în ele cutezanța gîndirii, cerința permanentă a ființei umane de a face din știință și cultură instrumente care să servească omul, cauza bunăstării și fericirii sale, mijloace puse în slujba progresului multilateral și dinamic al țării.

Așezarea la baza întregii activități economice și sociale a celor mai noi cuceriri ale științei, ale cunoașterii umane au determinat o puternică afirmare a capacităților creatoare ale națiunii noastre socialiste. „Construim o societate nouă — sublinia tovarășul Nicolae Ceaușescu — în epoca celor mai noi descoperiri ale științei și tehnicii, a desfășurării furtunoase a revoluției științifico-tehnice contemporane.

Această mare operă constructivă nu se poate realiza decît pe baza celor mai avansate cuceriri ale cunoașterii umane".

O remarcabilă contribuție la elaborarea și transpunerea în viață a politicii partidului de dezvoltare a științei și tehnologiei în România aparține tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

Sărbătorind-o cu ocazia aniversării zilei de naștere, precum și pentru îndelungata sa activitate revoluționară, oamenii muncii din industria chimică omagiază în personalitatea tovarășei Elena Ceaușescu desăvîrșitul model de îmbinare a atribuțiilor profesionale, exercitate la cel mai înalt nivel al competenței științifice și culturale, cu activitatea politică și ideologică revoluționară, materialist-dialectică.

Activistă a Partidului Comunist încă din fragedă tinerețe, tovarășa Elena Ceaușescu s-a format și educat la școala aspră, dar eroică a muncii de partid, a luptei dîrze revoluționare a clasei muncitoare pentru dreptate socială și libertate națională, pentru bunăstarea și fericirea întregului popor.

Întreaga biografie a tovarășei Elena Ceaușescu este străbătută în mod remarcabil de pasiunea revoluționară investită pe drumul eroic către marile înfăptuiri materiale și spirituale din țara noastră, care constituie astăzi demnitatea și mîndria întregului nostru popor.

Activitatea tovarășei academician Elena Ceaușescu, contribuția sa de mare valoare la elaborarea și înfăptuirea politicii partidului și statului, prezența sa activă și dinamică la toate evenimentele importante ale dezvoltării țării noastre, se regăsesc și în dezvoltarea impetuoasă a industriei chimice în ultimele două decenii, în corelarea armonioasă cu evoluția ascendentă a celorlalte ramuri ale economiei naționale.

Prezența în fruntea Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu oferă un ilustru și viu exemplu de îmbinare creatoare a muncii științifice cu înalte răspunderi politice, asigură înfăptuirea politicii partidului în domeniul științei și tehnologiei. Concepția organizatorică remarcabilă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu a condus la centralizarea activității de cercetare pe domenii, la reunirea tuturor forțelor științei românești de toate specialitățile, la integrarea învățămîntului superior cu cercetarea și producția pentru valorificarea mai rapidă și la nivel tehnic ridicat a capacității creatoare a poporului, la coordonarea unitară a cercetării științifice și tehnologice din România, la orientarea activității de cercetare pe cele mai moderne direcții în concordanță cu tendințele pe plan mondial.

Coordonarea activității Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie de către tovarășa academician Elena Ceaușescu asigură orientarea dezvoltării multilaterale a României pe cele mai importante direcții ale etapei actuale, cu concentrarea eforturilor oamenilor de știință pentru stabilirea celor mai adecvate soluții specifice țării noastre, pentru valorificarea resurselor de materii prime potențiale, pentru modernizarea tehnologiilor, reducerea consumurilor energetice și de materii prime, valorificarea subproduselor și introducerea procedeelor moderne pentru creșterea productivității muncii. Totodată, s-au creat premise pentru extinderea colaborării interramuri și interdisciplinare în vederea înfăptuirii hotărîrilor Congresului al XIII-lea al partidului.

Paralel cu activitatea de coordonare, organizare și orientare a cercetării științifice și tehnologice din România, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu și-a adus un aport deosebit ca om de știință de renume mondial prin opera vastă, cuprinzînd o impresionantă bibliografie de lucrări publicate în reviste de specialitate sau comunicate la simpozioane și congrese naționale și internaționale, precum și numeroase invenții. S-au bucurat de o largă rezonanță cele trei monografii de amploare — „Cercetări în domeniul sin-

tezei și caracterizării compușilor macromoleculari'' (1974), ,,Polimerizarea stereospecifică a izoprenului'' (1979) și ,,Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari'' (1981) — reluate de edituri de prestigiu din Grecia, Italia, R. F. Germania, R. P. Chineză, Marea Britanie, U.R.S.S. și solicitate sau aflate sub tipar în prezent în Austria, R. S. Cehoslovacă, Elveția, Franța, Japonia, Mexic, Olanda, Turcia și alte țări.

Al treilea volum de culegeri ,,Cercetări în chimia și tehnologia polimerilor'' a apărut în decembrie 1984 la Editura Academiei R. S. România.

Ampla monografie privind ,,Polimerizarea stereospecifică a izoprenului'', apărută în Ed. Academiei R.S.R., în 1979, prezintă studiul sintezei cauciucului *cis*-1,4-poliizoprenic, cu structură și proprietăți similare cauciucului natural, înlocuitor al acestuia în industria de anvelope și articole tehnice. Volumul cuprinde, într-o formă condensată, de mare limpezime, lucrări de cercetare privind elucidarea unor aspecte teoretice legate de mecanismul și cinetica de reacție, de proprietățile polimerului, tratînd una dintre cele mai actuale probleme din chimia cauciucurilor și cuprinzînd, alături de rezultatele prezentate în lucrarea de doctorat a autoarei (1967), și cercetările ulterioare dedicate studiului procesului de polimerizare a izoprenului. Cercetările expuse vizează optimizarea parametrilor de bază privind obținerea sistemelor catalitice utilizate și fazele principale ale procesului tehnologic. Rezultatele studiilor au condus la elaborarea tehnologiei industriale de obținere a *cis*-1,4-poliizoprenului în R. S. România. Cartea a fost tradusă în limbile greacă (G. Pneumtiku, Atena, 1980), rusă (Ed. Himia, Moscova, 1981), engleză (Ed. Pergamon Press, Oxford, 1983), italiană, chineză (1984) și este în curs de apariție în limbile franceză și germană.

Opera științifică a tovarășei Elena Ceaușescu a întrunit înaltele aprecieri ale multor oameni de știință străini. În prefața la ediția în limba rusă a lucrării ,,Polimerizarea stereospecifică a izoprenului'', acad. B. A. Dolgoplosk arăta că ,,academicianul Elena Ceaușescu este un savant de seamă, specialist în chimia compușilor macromoleculari'',

sub a cărui conducere „a fost elaborată o tehnologie originală de obținere a cauciucului izoprenic și creată o mare instalație industrială pentru producerea acestuia". De asemenea, în prefața la ediția în limba rusă a lucrării „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", apărută sub îngrijirea lui A. N. Pravednicov, membru corespondent al Academiei de Științe a U.R.S.S., sînt relevate personalitatea tovarășei Elena Ceaușescu „specialist de seamă în diferite domenii ale chimiei și tehnologiei compușilor macromoleculari", precum și importanța teoretică și practică a cărții, „care, fără îndoială, prezintă un interes deosebit pentru un cerc larg de specialiști". Dr. Dorothy Crowfoot Hodgkin, laureată a Premiului Nobel pentru chimie (Marea Britanie), menționa: „Am fost impresionată de faptul că, îndeplinindu-și înaltele misiuni de stat ce i-au fost încredințate, academicianul doctor inginer Elena Ceaușescu își rezervă, în continuare, timpul necesar activității de cercetare în laborator. Domnia sa este autoarea a două cărți recente, de largă cuprindere — „Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari" și „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari". Întreaga activitate a doamnei Elena Ceaușescu este în această privință pilduitoare".

Adresîndu-se tovarășei Elena Ceaușescu, prof. Richard Norman, președintele Institutului Regal de Chimie (Marea Britanie), arăta: „Sînteți un distins om de știință, atît prin activitatea de cercetare, cît și prin rolul determinant în orientarea politicii științifice din România. Cunoaștem contribuția importantă adusă de dumneavoastră în domeniul chimiei macromoleculare, în special în polimerizarea izoprenului, stabilizarea cauciucului sintetic și copolimerizare, lucrare care are meritul de a contribui la mai buna înțelegere a mecanismelor proceselor chimice, precum și la o eficiență sporită în ceea ce privește folosirea chimiei în beneficiul omenirii. De asemenea, cunoaștem rolul deosebit de important pe care îl aveți în dezvoltarea chimiei în România".

Cu ocazia prezentării în Italia a volumului „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", prof. dr. Georgio Cotellesa, director de departament în Institutul Superior al Sănătății (Italia) arăta: „Aș dori să subliniez un element nou, inedit, și anume că din paginile cărții se desprinde o viziune modernă avansată asupra chimei, dar și a altor științe care își aduc contribuția la soluționarea problemelor pe care și le pune chimia. Vreau, totodată, să relev înaltul nivel științific, stilul deosebit de clar, bogăția argumentării științifice. Pentru specialiștii italieni, această lucrare reprezintă nu numai un util schimb de experiență, dar și un adevărat act de cultură".

Potrivit aprecierilor lui Pericles Theocharis, președintele Academiei ateniene „contribuția academicianului doctor inginer Elena Ceaușescu la dezvoltarea științei polimerilor în România este bine cunoscută pe plan internațional. Doamna Elena Ceaușescu a reușit într-un interval relativ scurt de timp să creeze o importantă școală de știință și tehnologie a polimerilor în România, în cadrul Institutului Central de Chimie, pe care l-a creat și pe care îl conduce cu remarcabile rezultate, în folosul atît al științei, în general, cît și al industriei țării prietene România, în special. Sub îndrumarea atentă și continuă a acestei eminente femei savant, știința nou apărută a polimerilor a făcut importante progrese în țara sa".

Înalta prețuire și interes unanim față de prestigioasele lucrări științifice ale tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, au fost manifestate cu prilejul celor două recente evenimente editoriale, de o însemnătate deosebită, desfășurate la Mexico City și Beijing, care au pus la dispoziția specialiștilor versiunile spaniolă și chineză ale lucrării „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului", precum și versiunea chineză a monografiei „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari".

În prefață la ediția spaniolă, prof. Rios Tirso, de la Institutul de Cercetări Chimice din Mexic, autorul traducerii, evidențiază profunzimea și densitatea informației științifice și tehnologice reunite în volum, dedicată domeniului de mare importanță teoretică și industrială al polimerizării stereospecifice a izoprenului.

În prefața la ediția în limba chineză, academicianul Lu Jiaxi, președintele Academiei de Științe a Chinei, arată că apariția lucrărilor „reprezintă o nouă expresie a prieteniei dintre popoarele chinez și român, un important eveniment sărbătoresc în cadrul relațiilor științifice chino-române". De asemenea, subliniază că volumul „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari reflectă numeroasele studii fundamentale și aplicative întreprinse de autor, între care cele privind izoprenul, polibutadiena, terpolimerul etilenă–propilenă–dien`. Avem deplina convingere că cele două volume prezintă o valoare cu totul excepțională pentru documentarea la cel mai înalt nivel profesional a specialiștilor de profil din țara noastră".

Ca o expresie elocventă a prestigiului de care se bucură pe plan internațional, tovarășa Elena Ceaușescu a fost aleasă membru al unui mare număr de foruri științifice și universitare de peste hotare: membru de onoare al Societății Internaționale de Chimie Industrială (Franța, 1970); membru activ al Academiei de Științe din New York (1973); membru de onoare al Colegiului chimiștilor și inginerilor chimiști din Costa Rica (1973); membru de onoare al consiliului universitar și al consiliului de conducere al Universității Centrale din Ecuador (1973); membru de onoare al Institutului Ecuadorian de Științe Naturale (1973); membru de onoare al Școlii de știință a informaticii din cadrul Universității Centrale din Ecuador (1973); profesor onorific al Universității Naționale de Inginerie din Lima (Peru, 1973); membru de onoare al Institutului American al Chimiștilor (1973); „Doctor Honoris Causa" al Universității din Buenos Aires (1974), al Universității de Sud-Bahia Blanca (Argentina, 1974), al Universității Feminine din Manila (Filipine, 1975), al Universității din Yucatan (Mexic, 1975); membru de onoare al Societății de Chimie din Mexic (1975); profesor universitar extraordinar al Universității Naționale Autonome din Mexic

(1975); „Doctor Honoris Causa" în ştiinţe al Universităţii din Teheran (1975); membru de onoare al Societăţii de Ştiinţa Polimerilor din Japonia (1975); membru corespondent al Academiei din Atena (1976); membru de onoare al Academiei de Arte şi Ştiinţe din Ghana (1977); membru asociat al Institutului Egiptului (1977); membru de onoare al Academiei de Ştiinţe din Statul Illinois (S.U.A., 1978); membru (Fellow) al Institutului Regal de Chimie din Londra (1978); „Profesor Honoris Causa" al Institutului Politehnic al Londrei Centrale (1978); membru titular şi membru al Comitetului de Onoare al Academiei Europene de Ştiinţe, Arte şi Litere (1981); membru de onoare al Academiei din Malta (1983); „Doctor în ştiinţe Honoris Causa" al Universităţii din Islamabad (1984).

Înalta apreciere de care se bucură tovarăşa Elena Ceauşescu pentru activitatea sa politică şi ştiinţifică se reflectă şi în importantele distincţii primite în decursul anilor. Astfel, a fost distinsă cu titlul de onoare suprem, „Erou al Republicii Socialiste România" (1981); titlul de „Erou al Muncii Socialiste" (1971); ordinul „Steaua Republicii Socialiste România" cl.I (1979); „Medalia de aur cu plachetă" a Institutului pentru problemele unei noi ordini economice internaţionale (Bucureşti, 1980); Medalia de aur „Marie Curie" şi Medalia de aur jubiliară a Institutului de relaţii internaţionale din Roma (1980); Insigna de aur a Academiei Europene (1981); Medaliile Universităţii din Bochum, R.F.G. (1984)

Strălucita activitate ştiinţifică desfăşurată cu pasiune de tovarăşa Elena Ceauşescu a deschis noi căi în cercetarea fundamentală şi aplicată, a ridicat chimia românească la nivel mondial. Creînd o operă ştiinţifică de mare valoare teoretică, militînd pentru transformarea ştiinţei în instrument al progresului social, activitatea tovarăşei academician Elena Ceauşescu se bucură de aprecierea unanimă a întregului nostru popor.

Îmbinarea fericită a calităţilor sale de eminent om politic şi savant de reputaţie mondială îşi pune puternic pecetea pe amploarea şi dinamismul acţiunilor slujitorilor ştiinţei din ţara noastră consacrate păcii şi dezarmării în Europa şi în întreaga lume. Alegerea în unanimitate — în urmă cu trei ani — de către reprezentanţi ai vieţii ştiinţifice din întreaga ţară a tovarăşei Elena Ceauşescu în funcţia de preşedinte al Comitetului Naţional Român „Oamenii de ştiinţă şi pacea" şi de preşedinte al biroului executiv al acestuia a reprezentat, de la început, garanţia consecvenţei revoluţionare, caracterului militant şi rodniciei demersurilor — pe plan intern şi extern — ale noului organism. Suportul viu al aprecierilor unanime de care se bucură şi pe acest tărîm — vital — al vieţii sociale îl constituie tocmai meritele sale remarcabile ca personalitate de frunte a ştiinţei contemporane, cu o multilaterală activitate de promovare a ştiinţei şi tehnologiei în folosul dezvoltării economico-sociale, întăririi încrederii şi cooperării între popoare şi apărării păcii.

Sub conducerea şi îndrumarea continuă, atentă, clarvăzătoare a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, activitatea oamenilor de ştiinţă din ţara noastră a fost implicată organic în întreaga politică externă a partidului şi statului — de promovare activă, consecventă a idealurilor nobile ale păcii, dezarmării şi securităţii internaţionale.

Pentru toate aceste calităţi, pentru înaltul spirit revoluţionar şi devotamentul neţărmurit cu care îşi consacră întreaga energie, marile capacităţi de om politic, de conducător şi om de ştiinţă cauzei nobile a progresului României, înfăptuirii aspiraţiilor de dreptate, libertate socială şi naţională, pentru generosul şi profundul său umanism, numele tovarăşei Elena Ceauşescu a intrat definitiv în conştiinţa întregului nostru popor.

Însufleţiţi de respectuoase sentimente de stimă, preţuire şi admiraţie pe care toţi oamenii muncii din industria chimică, alături de toţi cetăţenii patriei noastre, le poartă tovarăşei Elena Ceauşescu, îi dorim, cu prilejul aniversării zilei de naştere, multă sănătate şi putere de muncă, noi şi importante succese, pentru ca, alături de iubitul nostru conducător, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, să contribuie cu noi opere la transpunerea în viaţă a politicii interne şi externe a partidului şi statului, la făurirea civilizaţiei socialiste şi comuniste pe pămîntul României.

În numele tuturor oamenilor muncii din chimie adresăm tovarăşei Elena Ceauşescu tradiţionalul

„La mulţi ani!"

scurte comunicări

MARIN GEORGESCU
NICOLAE PĂSĂRIN

Autodotarea cu aparatură a laboratoarelor chimice

Adesea, în laboratoarele chimice şi mai ales în cele de cercetare, se simte nevoia unor aparate de măsurat sau reglat temperatura, cu precizie foarte bună şi avînd traductorul de dimensiuni reduse, pentru a putea fi introdus în spaţii foarte mici. Întrucît se întîmplă ca astfel de aparate să nu existe în dotare, sau să existe în număr insuficient, se propun în articolul de faţă cîteva montaje simple, care pot fi construite şi de către un chimist care are cîteva noţiuni generale de electronică. În ciuda simplităţii, precizia şi fiabilitatea lor sînt remarcabile, satisfăcînd cerinţele exigente ale tehnicii actuale.
În figura 1, se prezintă schema unui termometru electronic folosind ca traductor un termistor punctiform (RTh) şi avînd precizia mai bună de 0,5° în domeniul de lucru al termistorului.
Domeniul de măsură depinde de termistorul folosit şi poate ajunge pînă la 200°C.
În montajul de faţă s-a folosit un termistor cu rezistenţă de 5 K la 20°C şi domeniul de lucru de la —20°C la 120°C. Precizia măsurării creşte dacă domeniul este mai restrîns, putînd ajunge pînă la 0,25°C.

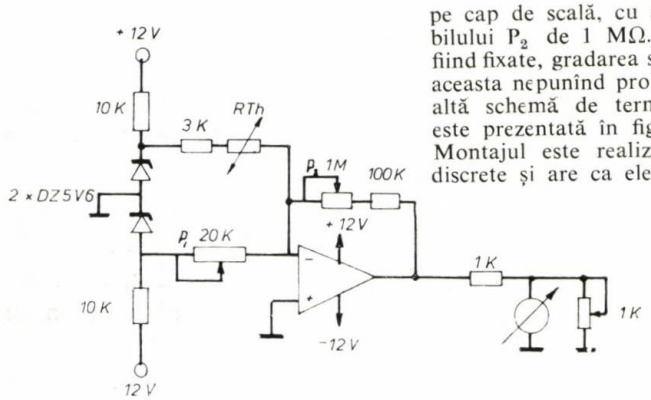


Fig. 1.

Se introduce, apoi, termistorul într-o soluţie cu temperatura corespunzătoare limitei superioare a domeniului de măsură şi se reglează microampermetrul pe cap de scală, cu ajutorul semireglabilului P_2 de 1 MΩ. Capetele de scală fiind fixate, gradarea scalei se face liniar, aceasta nepunînd probleme deosebite. O altă schemă de termometru electronic este prezentată în figura 2.
Montajul este realizat cu componente discrete şi are ca element traductor un tranzistor de mică putere din seria BC cu capsulă metalică (preferabil BC 109, datorită zgomotului mic), folosindu-se proprietatea acestora de a-şi schimba parametrii în funcţie de temperatură. Şi această schemă este foarte simplă şi nu necesită comentarii. Instrumentul indicator este tot un microampermetru de 100 μA.
Etalonarea aparatului se face ca la montajul precedent; limita inferioară a domeniului de măsură se fixează din tensiunea de offset, cu ajutorul semireglabilului P_1, iar limita superioară a domeniului, cu ajutorul semireglabilului P_2. La terminalele tranzistorului T_1 ce îndeplineşte funcţia de traductor de temperatură, se lipseşte cablul de legătură cu aparatul, după care acestea sînt introduse într-o răşină epoxidică rezistentă la mediul în care urmează a se lucra. Şi la acest aparat alimentarea se poate face din baterii dacă trebuie să fie portabil, consumul montajului fiind foarte mic (cîteva zeci de mA).

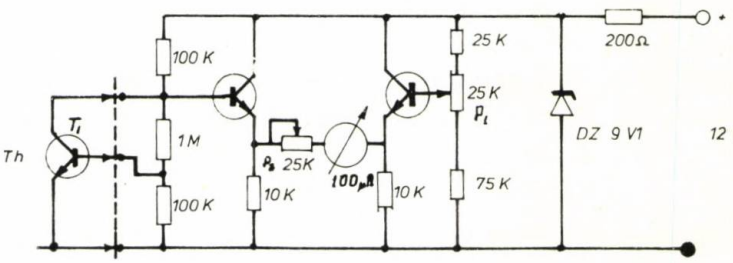


Fig. 2.

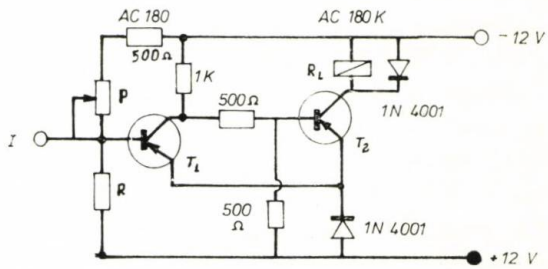


Fig. 3.

Aceste aparate pot fi utilizate pentru măsurări fine de temperatură, de exemplu, la determinarea căldurii de reacţie prin metoda calorimetrică.
În cazul în care se doreşte şi reglarea temperaturii, se poate folosi un circuit basculant (fig. 3) care se cuplează la montajul din figura 1 în locul instrumentului de măsură.
În acest caz, fixarea temperaturii de termostatare în domeniul de lucru se face din potenţiometrul P, valoarea acestuia fiind în funcţie de domeniul în care se doreşte reglarea şi putînd varia de la sute de Ω la zeci de KΩ.
Tipul releului R_L din colectorul tranzistorului T_2 este cel care dictează puterea maximă pe care o poate avea rezistenţa de încălzire. La nevoie, acesta poate comanda un alt releu de putere mai mare.
Acest aparat este foarte util în determinări cinetice unde se cer reglaje fine de temperatură, pentru comanda automată a unui colector de fracţiuni, etc.

Concluzii

În laboratoare se pot realiza montaje practice de termometre şi termoregulatoare electronice pentru măsurători şi reglaje fine de temperatură, avînd traductoare de dimensiuni reduse. Toate componentele din montajele prezentate sînt de fabricaţie românească, procurarea lor nepunînd nici o problemă.

Fiz. MARIN GEORGESCU, şi chim. NICOLAE PĂSĂRIN, Centrul de Cercetări — Rm. Vilcea.

Intrat în redacţie: 26.V.1984

DIANA GIURGIU
VIORICA HAMCIUC
ANETA ANGHELUȚĂ

Siliconi — obținere, proprietăți și aplicații

C.Z.: 678.84

Se prezintă o sistematizare a principalelor rezultate obținute în literatura de specialitate privind sinteza și proprietățile poliorganosiloxanilor. O atenție deosebită se acordă aplicațiilor lor, în diferite ramuri industriale.

The paper presents a systematization of the main results from literature regarding the synthesis and properties of polyorganosiloxanes. A special emphasis is put on their applications in different industrial branches.

Работа содержит обзор наиболее важных имеющихся в технической литературе данных о синтезе и свойствах полиорганосилоксанов. Особое внимание уделяется их применению в различных отраслях промышленности.

Siliconii, termen generic folosit de peste două decenii, reprezintă o largă varietate de produse, atît în forma lor neprelucrată, lichide de diferite viscozități, elastomeri și rășini, cît și sub forma unor materiale siliconice auxiliare, ca emulsii, unsori, vulcanizate de cauciuc sau lacuri pe bază de rășini, utilizate în principalele ramuri industriale.

Potrivit structurii lor chimice, siliconii sînt polimeri cu schelet siloxanic —Si—O—Si— și substituenți organici, precum grupele alchil, alchilen, aril sau alchil—aril, legate direct la atomul de siliciu, astfel că noțiunea de poliorganosiloxani definește mai exact această clasă de compuși. Poliorganosiloxanii pot fi caracterizați ca macromolecule organice, dar în același timp pot fi considerați derivați organici ai acizilor silicici reprezentînd o perfectă și unică combinație între materia organică și cea anorganică, avînd proprietăți în parte asemănătoare polimerilor organici, în parte cu totul specifice [1,2].

Diversitatea mare a tipurilor de combinații care se întîlnesc în chimia organosiloxanilor rezultă, în primul rînd, din ușurința cu care se pot uni între ele diferite unități structurale $R_nSiO_{4-n/2}$ cu funcționalități de la 1 la 4, pentru formarea polimerilor liniari, ramificați, reticulați, ciclici sau policiclici.

Tipurile structurale ale lanțurilor polisiloxanice sînt, în general, caracteristice pentru anumiți polimeri. Astfel, uleiurile siliconice sînt produse polimere ce conțin catene liniare —Si—O—Si— de tipul structural:

$$R_3Si-O-\left[\begin{array}{c} R \\ | \\ -Si-O- \\ | \\ R \end{array}\right]_n SiR_3$$

Dr. chim. DIANA GIURGIU, chim. VIORICA HAMCIUC, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași
Ing. ANETA ANGHELUȚĂ, ICECHIM, Laboratorul de cercetare — Borzești

R fiind radical alchil, aril, hidrogen, derivat fluorurat etc., iar n poate lua valori chiar foarte mari. Frecvent, se întîlnesc copolimeri avînd secvențe siloxanice diferit substituite.

Elastomerii siliconici sînt, de obicei, macromolecule cu catene foarte lungi, avînd mase moleculare de ordinul sutelor de mii, cu aceeași structură liniară și conțin grupe finale reactive sau substituenți capabili să reticuleze într-un proces de vulcanizare.

Rășinile siliconice conțin unități siloxanice bi-, tri- și tetrafuncționale, avînd un mare număr de unități reticulate.

În practică, ponderea cea mai mare o au polisiloxanii cu substituenți metil, fenil sau metil-fenil și numai în cantități mici polimeri ce conțin și alți radicali, ca: etil, propil, butil, vinil, cianalchil, fluoralchil, pentru anumite tipuri de cauciuc și rășini siliconice utilizate în scopuri speciale.

În scopuri tehnice, a fost oportună o clasificare a siliconilor din punctul de vedere al stărilor fizice, în lichide (uleiuri de diferite viscozități), elastomeri (cauciuc), rășini și emulsii.

Dintre numeroșii polimeri siloxanici, numai puțini sînt utilizabili direct ca produse tehnice, aceștia sînt, de obicei, uleiurile siliconice și unele materiale de impregnare, printre care se numără și polimetilsiliconatul de sodiu. Cea mai mare parte a polimerilor sînt supuși unor transformări chimice și prelucrări ulterioare, pentru obținerea produselor finite de cele mai variate forme, de exemplu, acei polimeri din care urmează să se obțină cauciuc vulcanizabil de diferite tipuri, rășini și lacuri, unsori, vaseline și emulsii.

Multipla funcționalitate a majorității polimerilor siliconici este determinantă pentru utilizarea lor tehnică.

Noll [1] considerînd uleiurile, elastomerii și rășinile siliconice drept materiale de bază, prezintă

schematic dezvoltarea siliconilor de la monomeri la produse finite [1]:

- Clorsilani
  - uleiuri
    - emulsii
      - demulante
      - antispumante
      - hidrofobizante
      - acoperiri antiadezive
    - antispumante
    - hidrofobizante
    - unsori
    - paste
  - elastomeri
    - preamestecuri
    - amestecuri
    - dispersii
    - paste vulcanizabile la rece
  - răşini
    - soluţii
    - lacuri
    - modificate cu răşini organice
    - pulberi
  - siliconaţi — impregnanţi soluţii, solizi

Însuşirile remarcabile ale acestor materiale au determinat dezvoltarea impetuoasă a chimiei şi tehnologiei polimerilor siloxanici şi implicarea lor în aproape toate ramurile industriale.

Firme specializate, producătoare de siliconi, din principalele ţări industrializate pun la dispoziţia industriei proprii sau exportă o gamă de produse pe bază de poliorganosiloxani şi materiale auxiliare siliconice sub diferite denumiri comerciale, care ascund de cele mai multe ori natura şi structura lor chimică.

Obţinerea poliorganosiloxanilor

Metoda general aplicată pentru obţinerea industrială a poliorganosiloxanilor constă în hidroliza monomerilor organohalogensilanici cu diferite funcţionalităţi R_nSiX_{4-n}, unde R este radical organic, iar X— halogen, [3,4] monomeri ce rezultă din interacţiunea directă a siliciului cu o halogenură organică [5]. Concomitent cu procesul de hidroliză are loc şi condensarea spontană inter- sau intramoleculară a silanolilor intermediari, cu formarea polimerilor ce conţin scheletul —Si—O—Si—. Polimerii rezultaţi, avînd mărimi moleculare diferite, pot fi optimizaţi prin echilibrarea maselor moleculare în prezenţa unui catalizator, acid sau bază:

$$xR_nSiX_{4-n} + H_2O \rightarrow x[R_nSi(OH)_{4-n}] \xrightarrow[-H_2O]{\text{condensare}} \rightarrow (R_nSiO_{2-n/2})x \quad (1)$$

R = alchil, aril

$$x(R_2SiO)_n \rightarrow (R_2SiO)_{xn} \quad (2)$$

Alegerea monomerilor cu diferite funcţionalităţi, a rapoartelor şi a modului de realizare practică a procesului de hidroliză—condensare—echilibrare sînt factori determinanţi pentru tipul structural şi proprietăţile polimerilor ce se pot obţine.

Dintre monomerii cel mai frecvent utilizaţi sînt metil-, etil-, vinil- sau fenilclorsilanii, şi numai pentru cazuri speciale se folosesc radicali organici fluoruraţi.

Modul cel mai simplu de realizare a hidrolizei constă în tratarea cu apă în exces a organoclorsilanilor, acidul clorhidric format, avînd efect catalitic, favorizează tendinţa spontană spre condensare a silanolilor intermediari şi formarea polisiloxanilor [4,6—9].

Astfel, trimetilclorsilanul formează prin hidroliză hexametildisiloxanul [10]:

$$2(CH_3)_3SiCl + H_2O \xrightarrow[-HCl]{} 2(CH_3)_3SiOH \rightarrow \xrightarrow[-H_2O]{\text{condensare}} (CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3 \quad (3)$$

Dimetildiclorsilanul formează la hidroliză dioli, care prin autocondensare intra- sau intermoleculară, în funcţie de condiţiile de lucru, conduc la polidimetilsiloxani ciclici sau polimeri liniari α, ω — polidimetilsiloxandioli [4]:

$$x(CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow[-HCl]{H_2O} \rightarrow x(CH_3)_2Si(OH)_2 \begin{matrix} \nearrow [(CH_3)_2SiO]x \\ \searrow HO-[Si(CH_3)_2O]_x-H \end{matrix} \quad (4)$$

Proporţia de siloxani ciclici sau liniari poate fi mărită, după necesităţi, prin modificarea condiţiilor de hidroliză şi a catalizatorului. De exemplu, cicluri polisiloxanice se obţin în proporţie de 70% dacă la hidroliză se foloseşte acid clorhidric 6 N în loc de apă sau se efectuează hidroliza în prezenţa unui solvent organic insolubil în apă. Polimeri liniari se pot obţine pînă la 85% în prezenţa acidului sulfuric concentrat drept catalizator [11].

Prin reacţia cu apă a metiltriclorsilanului rezultă poliorganosiloxani reticulaţi sub formă de geluri sau pulberi.

Reacţiile de hidroliză pot fi realizate în mai multe variante. Hidroliza cu un exces de apă se poate aplica atît procedeelor continue, cît şi celor discontinue [11], iar cu o cantitate de apă redusă se practică, de obicei, hidroliza inversă [12].

Micşorînd cantitatea de apă la hidroliză sub valoarea stoichiometrică, se obţin polisiloxani cu grupe reactive în poziţie terminală. De exemplu, hidroliza parţială a dimetildiclorsilanului formează α, ω — diclordimetilpolisiloxanul[13].

Utilizarea solvenţilor solubili sau insolubili în apă este, de asemenea, folosită în procesul de hidroliză pentru asigurarea unei dispersii mai bune a monomerilor în apă şi separarea fazei siloxanice de cea apoasă, în care se reţine o parte din acidul clorhidric rezultat şi care poate produce reacţii de scindare nedorite.

Solvenţii organici insolubili în apă, ca, de exemplu, eterul etilic, toluenul, xilenul, favorizează tendinţa silanolilor spre condensare intramoleculară şi formarea de polimeri ciclici inferiori. La hidroliza dimetildiclorsilanului în eter etilic se obţin, cu precădere, amestecuri de polimetilsiloxani ciclici $[(CH_3)_2SiO-]_n$ $n = 3-7$ [4].

Dacă se folosesc solvenţi miscibili cu apă, alcooli, acetonă, dioxan, mai ales în cazul amestecurilor de monomeri ce conţin şi monomeri trifuncţionali ($RSiCl_3$), sînt împiedicate reticularea şi formarea gelurilor, fiind favorizată formarea polisiloxanolilor (grupe OH libere) [14], fapt explicat prin simultaneitatea hidrolizei şi alcoolizei şi prin tendinţa redusă

spre condensare, datorată blocării unor legături la siliciu cu grupe OR mai greu hidrolizabile [14, 15].

Hidroliza organohalogensilanilor este puternic influențată de prezența catalizatorilor acizi sau bazici. Acidul sulfuric concentrat [16] acționează catalitic la hidroliza amestecurilor de monomeri organoclorsilani, conducînd la formarea unor polimeri liniari cu mase moleculare mari, pe baza unui mecanism de polimerizare ionică. [17, 18] Chiar și în prezența unor săruri hidratate, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ se obțin la hidroliză poliorganosiloxani cu catene lungi [19, 20].

Catalizatorii de tip bazic sau oxizii unor metale, ca Pb II, Mn IV, Cu II, sau Ag, acționează în sensul formării polimerilor ciclici [21].

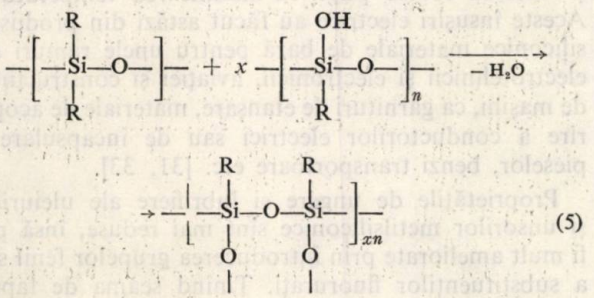
Halogenurile de zinc și aluminiu în prezența unor alcooli, cît și organosilanolații prezintă, de asemenea, acțiune catalitică.

Cohidroliza monomerilor de tipul SiX_3, R_2SiX_2, R_3SiX, cu radicali identici sau diferiți este frecvent aplicată în practică, pentru obținerea unor polimeri liniari sau ramificați cu capete blocate, care conțin unități structurale mono-, di-, sau trifuncționale și pentru obținerea polimerilor cu alți substituenți decît metil.

Prin cohidroliza unui amestec de dimetildiclorsilan și trimetilclorsilan, se obține un polimer liniar cu unități structurale dimetilsiloxi, blocat pe capete cu grupe trimetilsiloxi [12]. În același mod, din dimetildiclorsilan și difenildiclorsilan se obține un polimer în care unitățile dimetil- și difenilsiloxi sînt repartizate statistic [22—24].

În tehnologiile de obținere a poliorganosiloxanilor, hidroliza constituie etapa primară, urmată aproape concomitent de transformarea silanolilor silicofuncționali prin condensare inter- sau intramoleculară în produse precondensate, silanoli și polisiloxanoli sau siloxani inferiori ciclici, liberi de grupe OH. Asemenea produse sînt transformate, de obicei, într-o etapă finală prin policondensare sau polimerizare.

Noțiunea de policondensare se aplică cazurilor în care silanolii și siloxanolii iau parte ca reactanți:



(5)

în timp ce polimerizarea se referă la transformarea polimerilor inferiori și ciclici în polimeri superior încatenați, prin încălzire la 250—300°C, sau în prezența catalizatorilor acizi sau bazici [1,4].

În practică, atunci cînd se urmărește obținerea poliorganosiloxanilor lichizi (uleiuri) ca produse finite, se simplifică procesul la o singură etapă, hidroliza amestecului de monomeri mono- și bisilicofuncționali, policondensare și echilibrarea distribuției maselor moleculare în prezența acidului sulfuric, cu rol de catalizator [25].

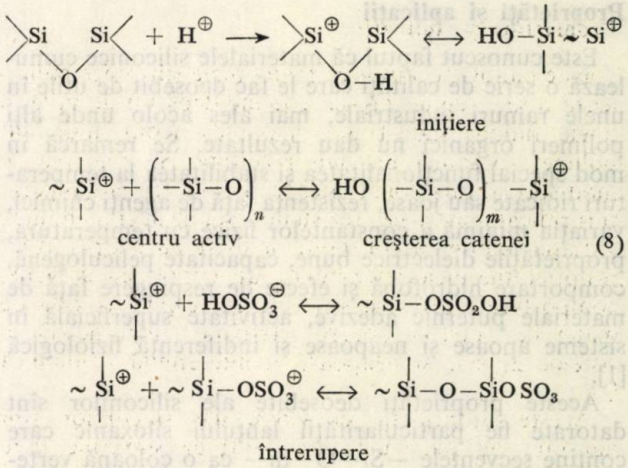
Echilibrarea, în general, se poate aplica amestecurilor de siloxani de diferite mărimi moleculare, caracterizate printr-o curbă de repartiție a maselor moleculare cu mai multe maxime. Are loc modificarea lungimii polimerilor prin desfacerea și refacerea legăturilor siloxanice, obținîndu-se macromolecule ce prezintă o curbă de distribuție de formă gausiană. În principiu, echilibrarea se aplică pentru liniarizarea și polimerizarea ciclurilor, pentru obținerea unor polimeri siloxanici cu mase moleculare mari, sau pentru obținerea polisiloxanilor cu substituenți organici diferiți la atomul de siliciu [26].

Un rol important în procesele de echilibrare îl au acidul sulfuric (6) și (7) care acționează asupra legăturilor siloxanice printr-un mecanism cationic de polimerizare, trecînd prin treapta intermediară de condensare silanolică [4, 17, 18]:

$$(R_2SiO)_n + H_2SO_4 \longrightarrow HO-[Si(R_2)O]_nSO_3H \quad (6)$$

$$xHO(SiR_2O)_nSO_3H \xrightarrow[-H_2O,H_2SO_4]{} HOSO_3(SiR_2O)_{xn}SO_3H \quad (7)$$

la rîndul său, apa scindează acidul sulfuric cu formarea grupelor OH, capabile de condensare. De asemenea pentru schimbătorii de ioni în formă puternic acidă, s-a propus același mecanism ionic, cu etape de inițiere, creștere a lanțului și întrerupere [27].



inițiere

centru activ — creșterea catenei (8)

întrerupere

Prin prelucrarea ulterioară a polimerilor siloxanici rezultați din reacțiile de hidroliză, condensare, echilibrare se obțin produsele siliconice cu aplicabilitate tehnică, cauciuc, rășini, unsori sau emulsii [28].

În cazul elastomerilor siliconici, tehnologiile de prelucrare se referă fie la obținerea unor vulcanizate din cauciuc siliconic caracterizat prin mase moleculare mari de pînă la 700 000, prin reticularea cu peroxizi organici la cald, fie prin vulcanizarea la rece a unor sisteme formate din polimeri liniari α, ω — funcționali, cu ajutorul unor agenți de reticulare, silani sau siloxani organofuncționali, în prezența unor catalizatori specifici, chiar la temperatura camerei, cînd se obțin așa-numitele cauciucuri siliconice RTV (Room Temperature Vulcanization), [29—33].

Plecînd de la polimeri siloxanici liniari, se pot forma, prin substituția treptată a unităților bifuncționale cu trifuncționale, toate treptele de reticulare, începînd cu cele slab reticulate, formate din lanțuri

legate între ele transversal prin punți siloxanice singulare, pînă la sisteme superior reticulate în domeniul rășinilor moi, care, printr-o reticulare și mai avansată pot deveni rigide. Prin introducerea în aceste rețele moleculare a unor grupe Si-fenil sau organofuncționale, se diversifică și mai mult tipurile de structuri ale rășinilor polisiloxanice. Prezența unor grupe Si—OH sau Si—OR ca centri activi de condensare-reticulare este deosebit de importantă pentru prelucrarea tehnologică a rășinilor, ducînd la diferite grade de întărire a acestora, potrivit domeniului de utilizare [14, 34].

Uleiurile siliconice, în special cele polidimetilsiloxanice cu viscozități nu prea ridicate, se pot emulsiona cu apa, formînd emulsii stabile de tip ulei/apă sau apă/ulei în prezența unor emulgatori cation-activi, anion-activi sau neionici. Aceste emulsii, în funcție de structura componentei siliconice, pot fi întrebuințate în diferite domenii, ca agenți de demulare, hidrofobizare, lustruire, antispumanți etc. [35, 40].

Tot din uleiurile siliconice, metil sau fenil substituite, se obțin unsori și paste siliconice prin încorporarea unor adaosuri de substanțe solide puternic dispersate, cum ar fi, bioxid de siliciu, grafit, negru de fum, ftalocianine metalice, diferiți oxizi anorganici în dispersie coloidală, săruri și săpunuri metalice [41].

Proprietăți și aplicații

Este cunoscut faptul că materialele siliconice cumulează o serie de calități care le fac deosebit de utile în unele ramuri industriale, mai ales acolo unde alți polimeri organici nu dau rezultate. Se remarcă în mod special funcționalitatea și stabilitatea la temperaturi ridicate sau joase, rezistența față de agenți chimici, variația minimă a constantelor fizice cu temperatura, proprietățile dielectrice bune, capacitate peliculogenă, comportare hidrofobă și efecte de respingere față de materiale puternic adezive, activitate superficială în sisteme apoase și neapoase și indiferență fiziologică [1].

Aceste proprietăți deosebite ale siliconilor sînt datorate fie particularității lanțului siloxanic care conține secvențele —Si—O—Si— ca o coloană vertebrală a macromoleculei, fie structurii reticulate analoage derivaților organici ai acidului ortosilicic și depind, în mare măsură, de natura subsituenților organici legați direct de atomul de Si.

Astfel, rezistența la temperaturi ridicate, una dintre proprietățile specifice polisiloxanilor, este influențată de natura substituenților. În seria alifatică, degradarea termooxidativă, care afectează numai radicalii organici ai polisiloxanilor, crește cu mărirea numărului de atomi de carbon ai substituentului, iar în cazul fenilului această tendință de degradare termică este mai redusă, datorită stabilității nucleului aromatic [42].

Produsele metilsiliconice — uleiuri, cauciuc sau rășini — pot fi încălzite timp îndelungat la 180—200°C, fără modificarea însușirilor, sau pot fi încălzite timp scurt la 350—400°C, iar în cazul metilfenilpolisiloxanilor chiar la temperaturi mai ridicate.

Comportarea la frig este, de asemenea, remarcabilă; majoritatea polisiloxanilor au puncte de congelare între —70 și —40°C, unele vulcanizate din cauciuc metilsiliconic pot avea puncte de înghețare la —50°C, în timp ce cauciucul natural cristalizează spontan la —20°C în cîteva ore. Din aceste considerente, cauciucul siliconic este preferat altor tipuri în condițiile de lucru la temperaturi scăzute [30].

Sensibilitatea redusă la temperatură scăzută a polimetilsiloxanilor se atribuie, în general, forțelor de legătură intermoleculare slabe, datorită cărora nu se produce asocierea de molecule.

Polisiloxanii lichizi, în special uleiurile cu substituenți metil, au capacitatea de a se răspîndi cu ușurință pe suprafețele substanțelor lichide sau solide, cu formarea unor pelicule de dimensiuni moleculare, ce conferă suprafețelor pe care se formează hidrofobicitate și efect de respingere față de materialele adezive, activitate de reglare a procesului de spumare și, în anumite condiții, acțiune de spargere a spumei [42]. Aceste proprietăți se explică, de asemenea, prin forțele de legătură slabe de tip dipol—dipol, sau punți de hidrogen, prin care moleculele organosiloxanice se prind de suprafețe, fapt ce se manifestă prin tensiune superficială scăzută și prin libertatea de orientare către suport a dipolului Si—O—Si și, în exterior, a grupelor organice legate de atomii de siliciu. Cu cît acești radicali organici sînt mai puțin voluminoși (metil), împachetarea lor este mai strînsă și efectele de hidrofobicitate sau neaderență sînt mai pronunțate [42].

Pe aceste proprietăți se bazează utilizarea frecventă a siliconilor în industria textilă, ca hidrofobizanți și materiale de impregnare, ca agenți de tratare a hîrtiilor cu proprietăți antiadezive, în industria papetară, ca agenți de impregnare a pielii sau ca antispumanți și emulgatori siliconici, pentru reglarea și stabilizarea spumelor poliuretanice [38, 39, 43].

Majoritatea polisiloxanilor, dar mai ales cauciucul și rășinile siliconice, posedă proprietăți dielectrice bune. Valorile constantelor dielectrice, ale coeficientului de pierdere a rezistenței specifice și ale rezistenței de străpungere sînt bune la temperatura normală și variază foarte puțin cu modificarea temperaturii. Aceste însușiri electrice au făcut astăzi din produsele siliconice materiale de bază pentru unele ramuri ale electrotehnicii și electronicii, aviației și construcțiilor de mașini, ca garnituri de etanșare, materiale de acoperire a conductorilor electrici sau de încapsulare a pieselor, benzi transportoare etc. [31, 33].

Proprietățile de ungere și lubrifiere ale uleiurilor și unsorilor metilsiliconice sînt mai reduse, însă pot fi mult ameliorate prin introducerea grupelor fenil sau a substituenților fluorurați. Ținînd seama de faptul că pot fi utilizate pentru acele sisteme care lucrează la temperaturi scăzute sau ridicate, acolo unde alte materiale de ungere nu dau rezultate, uleiurile și unsorile pe bază de siliconi și-au găsit o largă aplicație în construcția de mașini.

Din punct de vedere chimic, materialele siliconice sînt, în general, inerte; la temperatura normală sînt rezistente față de apă, aer, oxigen, metale, soluții ale sărurilor metalice. Ele sînt descompuse de acizi minerali concentrați, în special acidul fluorhidric, oxidanți puternici ca, acidul azotic concentrat, acidul

sulfuric concentrat, hidroxizii metalelor alcaline, clor etc. [1].

Comportarea faţă de diferiţi agenţi chimici este în funcţie de structura polisiloxanilor, astfel că răşinile, mai sărace în legături Si—C şi conţinînd un număr mai mare de legături Si—O şi un grad de reticulare avansat, manifestă o stabilitate mai mare faţă de oxidanţi puternici, în comparaţie cu uleiurile siliconice.

Polimerii siloxanici liniari sînt solubili în solvenţi organici, ca hidrocarburi, derivaţi cloruraţi, eteri, esteri, dar solubilitatea este în mare măsură dependentă de structură, masă moleculară şi viscozitate. [15.16].

O altă însuşire remarcabilă a siliconilor, mai ales a polisiloxanilor superiori, este indiferenţa fiziologică constatată atît la animalele de experienţă, cît şi la om, ceea ce îi face apţi pentru aplicaţii în medicină, farmacie şi industria alimentară [43].

Uleiurile siliconice se utilizează drept componentă de bază în unele creme şi alifii pentru protecţia pielii, avînd rol hidrofobizant. În chirurgie şi stomatologie, se utilizează cauciuc siliconic sub formă de tuburi sau dren, iar în ultimul timp, proteze şi implantaţii de durată, cu rezultate favorabile.

Tipurile de cauciuc siliconic cu vulcanizare la temperatura camerei sînt utilizate cu succes pentru mulaje dentare, care prezintă avantajul elasticităţii materialului întărit, uşurinţa la detaşare şi inactivitate fiziologică.

În practica de laborator, siliconii se utilizează ca agenţi termici pentru termostatare, lichide pentru pompele de difuziune, amestecuri refrigerente, în care înlocuiesc acetona sau metanolul, în cromatografie, ca fază staţionară.

Concluzii

În lucrarea prezentată s-au enumerat cîteva din cele mai importante repere ale cercetărilor în domeniul produselor siliconice. Plecînd de la obţinerea organohalogensilanilor, ca precursori ai polimerilor polixiloxanici s-a încercat o prezentare schematică a dezvoltării siliconilor pînă la principalele produse finite. O atenţie specială s-a acordat corelării proprietăţilor particulare ale diferitelor tipuri structurale, de posibilităţile de utilizare ale acestora. Perspectivele tehnologice în special cele privind obţinerea unor produse siliconice tehnice au fost menţionate prin citarea unor rezultate proprii.

Bibliografie

1. NOLL W., „Chimia şi tehnologia siliconilor" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969
2. ROCHOW, E.G., „Einführrung in die Chemie der silicone", Verlag Chemie, Weinheim, 1952
3. HOUBEN-WEYL, „Methoden der organischen Chemie. Metallorganische Verbindungen, Si," Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 5, 1980, p. 147
4. PATNODE, W.I. şi WILCOCK, D.F., J. Amer. Chem Soc., 68, 1946, p. 358
5. VOORHOEVE, R.J.M., „Organosilanes Precursors to Silicones", Elsevier Publishing Comp., Amsterdam, 1967, p. 120
6. * * * Brevet R.F.G. 1937763, 1970; C.A. 72, 1971, 67.537
7. CORRIU, B. şi LEARD, M., J. Organometal. Chem., 15, 1968, p. 25.
8. EBSWORTH, E.A. şi FRANKISS, S.G., Trans. Faraday Soc., 63, 1967, p. 1574.
9. SOMMER, L.H., Angew. Chem. 70, 1959, p. 532.
10. * * * Brevet R.S.R. 75681, 1981.
11. * * * Brevet Japonia 7492025, 1974; C.A. 82, 1975, 98.810
12. * * * Brevet R.F.G. 1046049, 1958; C.A. 55, 1961, 17.580.
13. GERBER, G. şi METZINGER, L., Mocromol. Chem. 39, 1960, p. 167.
14. * * * Brevet Franţa 1581946, 1969; C.A. 73, 1970, 15.733
15. * * * Brevet R.S.R. 67272, 1978.
16. * * * Brevet R.S.R. 63035, 1978.
17. ADAMS, F. şi CARMICHAEL. J.B., J. Polimer. Sci., A 1, 1967, p. 741.
18. KUZNEŢOVA, A.G., IVANOV, V.I. şi GOLUBŢOV, S.A., Plast. Massî, nr. 9, 1969, p. 19.
19. * * * Brevet Anglia 1042784, 1966; C.A. 66, 1967, p. 3026.
20. * * * Brevet R.F.G. 1934372, 1970; C.A. 75, 1971, 123.795.
21. * * * Brevet Anglia 1212421. 1970; C.A. 74, 1971, 32 199.
22. * * * Brevet Franţa 1379874, 1964.
23. * * * Brevet R.S.R. 63421, 1978.
24. * * * Brevet Franţa 1448675, 1966; C.A. 66, 1967, 56 004.
25. * * * Brevet R.S.R. 66035, 1978.
26. SIMMLER, W., Macromol. Chem. 57, 1962, p. 12.
27. BRAUN, I., HAMANN, H. şi TSCHERNKO, G., Plaste Kautsch. 26, 1979, p. 603.
28. RANNEY, M.W., „Silicones" 5, Neues Data Corp. 1 şi 2, Park Rigde New York, 1977.
29. * * * Brevet R.F.G. 2702046, 1978.
30. WARRICK, E.L., PIERCE, O.R. si POLMANTEER, K.E., Rubber. Rev. 52, 1979, p. 437.
31. * * * Brevet R.F.G. 2934202, 1980.
32. * * * Brevet R.S.R. 64439, 1978.
33. * * * Brevet R.S.R. 75240, 1980.
34. * * * Brevet R.F.G. 2609681, 1976; C.A. 85, 1976, 17 204.
35. * * * Brevet S.U.A. 4194988, 1980.
36. * * * Brevet S.U.A. 4311626 1982.
37. * * * Brevet S.U.A. 4359545, 1982.
38. * * * Brevet R.S.R. 71092, 1979.
39. * * * Brevet R.S.R. 73086, 1981.
40. * * * Brevet R.S.R. 83197, 1984.
41. * * * Brevet U.R.S.S. 385959, 1973.
42. OWEN, M.J., Ind. Engng. Chem. Prod. Ress. Dev. 19, 1980, p. 97.
43. LANGER, G. şi ZINNER, P., Polimer. Med. 4, 1974, p. 145.

Intrat în redacţie: 16. XII. 1983

GRIGORE POP
ILEANA IOSIF
MELANIA BOZEŞANU
NICULAE I. IONESCU

Conversia metanolului la olefine pe catalizatori zeolitici

C.Z.: 661.721:661.183.124:547.31

Conversia metanolului la olefine, pe catalizator zeolitic de tip ZSM-5 modificat prin schimb ionic cu Mg^{+2} a fost studiată în intervalul de temperatură 350—575°C. Reacţia are un caracter autocatalitic. Totodată s-a determinat variaţia distribuţiei principalilor produşi de reacţie în funcţie de temperatură şi timpul de contact.

The conversion of methanol to olefins over zeolite catalyst ZSM-5 modified by ionic exchange with Mg^{2+} was studied within 350—575°C temperature range. The reaction proceeds autocatalytically. The variation of distribution of the main reaction products with temperature and reaction time was also studied.

Исследована конверсия метанола в олефины на цеолитическом катализаторе типа ZSM-5, измененном ионообменом с Mg^{2+} в интервале 350—575°C. Реакция имеет автокаталитический характер. Одновременно определена вариация распределения основных реакционных продуктов в зависимости от температуры и времени контакта.

În ultimul timp, se manifestă tot mai pregnant tendinţa pentru elaborarea unor tehnologii cu consumuri energetice reduse şi cu o valorificare superioară a materiilor prime şi a materialelor. O astfel de tehnologie o reprezintă şi conversia metanolului la olefine şi aromate, pe catalizatori de tip zeolitic, procedeu pus la punct pentru prima dată de către firma „Mobil Oil" [1].

În această lucrare sînt prezentate rezultatele privitoare la conversia metanolului la olefine, pe un catalizator zeolitic de tip ZSM-5, modificat cu Mg.

Partea experimentală

Determinările experimentale au fost efectuate în sistem dinamic, la presiune atmosferică. Vasul de reacţie, confecţionat din sticlă Pyrex, a avut un volum de 12 cm^3. Datorită faptului că reacţia urmărită este puternic exotermă, s-a impus diluarea catalizatorului cu baghete din sticlă pyrex, de aceeaşi formă şi dimensiune cu catalizatorul. A fost utilizat un catalizator zeolitic pe bază de ZSM-5, modificat prin schimb ionic cu Mg^{2+}. Gradul de schimb ionic a fost de 100%. Substanţa activă a fost înglobată în matrice de alumină în proporţie de 70% gr. zeolit — 30% alumină şi extrus sub formă de cilindri cu diametrul de 1,5 mm şi lungimea de 2—4 mm. Catalizatorul a fost stabilizat prin calcinare la 550°C, timp de 4 ore.

Dr. ing. GRIGORE POP, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică — Bucureşti.
Dr. ing. ILEANA IOSIF, chim. MELANIA BOZEŞANU şi dr. chim. NICULAE I. IONESCU, Centrul de Chimie Fizică, ICECHIM — Bucureşti.

După fiecare experienţă, catalizatorul a fost activat în curent de aer, la 450°C, timp de 2 ore.

S-a lucrat în intervalul de temperatură 350—575°C şi cu valori ale vitezelor volumare cuprinse între 5 şi 60 h^{-1}.

Analiza produşilor de reacţie s-a făcut prin metoda gaz-cromatografică. În condiţiile experimentale date, produsele principale ale reacţiei de conversie a metanolului au fost: dimetil—eter, hidrogen, metan, etenă, propenă, butene.

Rezultate şi discuţii

Pentru a putea diferenţia influenţa temperaturii şi a vitezei volumare asupra desfăşurării reacţiei de conversie a metanolului, s-au efectuat două categorii de experienţe. În prima, s-a urmărit variaţia conversiei metanolului cu temperatura, menţinînd viteza volumară constantă. În a 2-a categorie de experienţe, s-a urmărit influenţa vitezei volumare asupra conversiei, la temperatură constantă.

Experienţele referitoare la influenţa temperaturii asupra conversiei metanolului s-au efectuat cu catalizatorul diluat cu material inert; în aceste condiţii, conversia metanolului s-a situat între 15 şi 100 %.

Din reprezentarea grafică a variaţiei conversiei metanolului cu temperatura, pentru viteze spaţiale egale cu 5,2 şi 6,6 h^{-1} se obţin curbele din figura 1.

Din examinarea acestei figuri se constată, pentru ambele viteze spaţiale, faptul că creşterea conversiei cu temperatura nu este monotonă, prezentînd la începutul intervalului de temperatură o porţiune ascendentă, corespunzătoare unei creşteri mai accen-

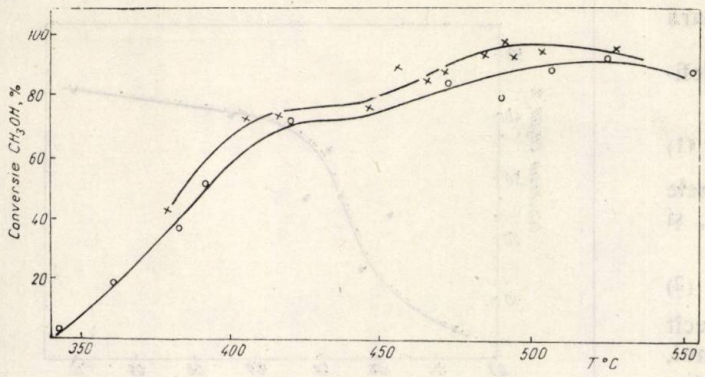


Fig. 1. Dependența gradului de conversie al metanolului de temperatură, la viteza spațială de 5,2 h^{-1} (—x—x) și 6,6 h^{-1} (—0—0—). Diluție catalizator 1:1.

tuate, urmată de un palier, după care curba prezintă a doua porțiune ascendentă, mai puțin marcată.

O comportare asemănătoare a mai fost semnalată și de alți autori [2—5], care au studiat reacția de conversie catalitică a metanolului pe zeoliți, această creștere bruscă a conversiei într-un interval îngust de temperatură fiind pusă pe seama unui proces de autoaccelerare.

Caracterul autocatalitic al reacției se reflectă și în variația distribuțiilor produșilor de reacție cu temperatura, redată în figurile 2 și 3.

În figurile 2 și 3 nu a fost reprezentată variația randamentului dimetileterului cu temperatura, deoarece domeniul în care acesta atinge valorile maxime ale concentrației se situează înaintea intervalului de temperatură în care apar hidrocarburile, fapt care arată că el este produsul inițial al reacției.

Din examinarea figurii 2, care redă distribuția produșilor de reacție în funcție de temperatură, pentru viteza spațială de 5,2 h^{-1}, se constată că, pentru hidrogen și metan, curbele care reprezintă variația randamentelor cu temperatura au o alură asemănătoare curbelor de variație a conversiei cu temperatura.

Curbele care redau variația randamentelor etenei și propenei în funcție de temperatură au forma caracteristică a reacțiilor autoaccelerate, la care, după o scurtă perioadă de inducție, urmează o creștere marcată a randamentului produselor.

Distribuția produșilor de reacție în funcție de temperatură pentru viteza spațială de 6,6 h^{-1} este redată în figura 3. Curbele de variație a randamentelor hidrogenului și metanului prezintă o perioadă de inducție, urmată de o creștere monotonă. Curba randamentului etenei nu prezintă o variație marcată cu temperatura, în timp ce curba randamentului propenei prezintă o creștere cu temperatura.

În a 2-a serie de experiențe, s-a urmărit influența vitezei spațiale, respectiv a timpului de contact, asupra conversiei și randamentului produșilor de reacție, la temperatură constantă.

În acest tip de experiențe, catalizatorul a fost diluat cu material inert în proporție de 1:11.

Din reprezentarea grafică a conversiei metanolului în funcție de timpul de contact se constată că alura

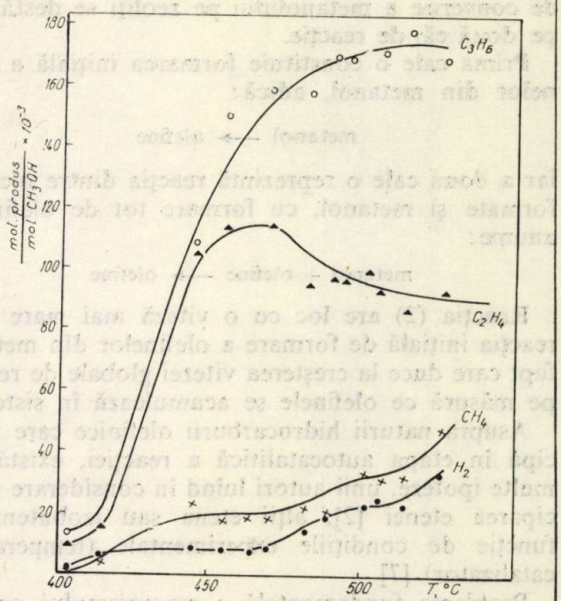


Fig. 2. Variația distribuției produșilor de reacție cu temperatura, la viteză spațială de 5,2 h^{-1} și diluție catalizator de 1:1.

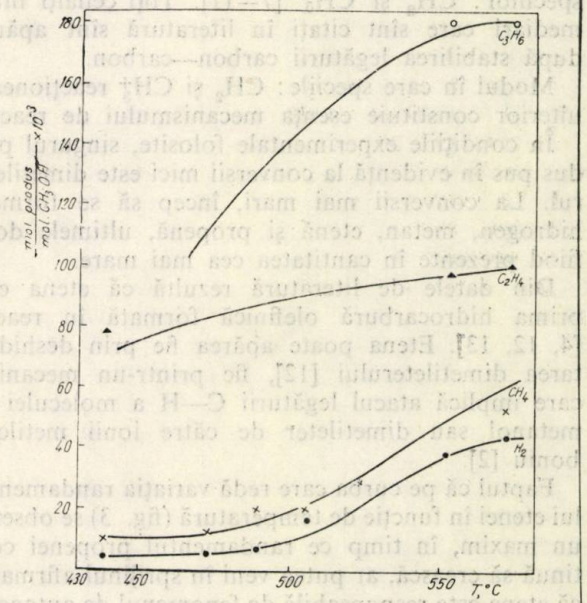


Fig. 3. Variația distribuției produșilor de reacție cu temperatura, la viteză spațială de 6,6 h^{-1} și diluție catalizator de 1:1

curbelor obținute este asemănătoare cu cea a curbelor din figura 1, ceea ce confirmă caracterul autocatalitic al reacției. Pentru exemplificare, în figura 4 este redată variația conversiei metanolului în funcție de timpul de contact, la temperatura de 392°C.

Mecanismul reacției autocatalitice a conversiei metanolului nu este încă elucidat, deși studiile apărute în ultimul timp sînt destul de numeroase. Deoarece s-a arătat că adăugarea inițială a olefinelor în amestecul de reacție duce la creșterea vitezei globale a reacției, se acceptă ipoteza că intermediarul activ în etapa autocatalitică îl constituie hidrocarburile

olefinice [4]. În acest caz, se consideră că procesul de conversie a metanolului pe zeoliți se desfășoară pe două căi de reacție.

Prima cale o constituie formarea inițială a olefinelor din metanol, adică:

$$\text{metanol} \longrightarrow \text{olefine} \qquad (1)$$

iar a doua cale o reprezintă reacția dintre olefinele formate și metanol, cu formare tot de olefine, și anume:

$$\text{metanol} + \text{olefine} \longrightarrow \text{olefine} \qquad (2)$$

Reacția (2) are loc cu o viteză mai mare decît reacția inițială de formare a olefinelor din metanol, fapt care duce la creșterea vitezei globale de reacție, pe măsură ce olefinele se acumulează în sistem.

Asupra naturii hidrocarburii olefinice care participă în etapa autocatalitică a reacției, există mai multe ipoteze, unii autori luînd în considerare participarea etenei [2], alții etena sau izobutena, în funcție de condițiile experimentale (temperatură, catalizator) [7].

Problema fundamentală a mecanismului conversiei catalitice a metanolului la olefine o constituie formarea primei legături carbon—carbon.

Procesul primar îl constituie, de fapt, formarea speciilor: CH_2 și CH_3^+ [7—11]. Toți ceilalți intermediari care sînt citați în literatură sînt apăruți după stabilirea legăturii carbon—carbon.

Modul în care speciile: CH_2 și CH_3^+ reacționează ulterior constituie esența mecanismului de reacție.

În condițiile experimentale folosite, singurul produs pus în evidență la conversii mici este dimetileterul. La conversii mai mari, încep să se formeze hidrogen, metan, etenă și propenă, ultimele două fiind prezente în cantitatea cea mai mare.

Din datele de literatură rezultă că etena este prima hidrocarbură olefinică formată în reacție [4, 12, 13]. Etena poate apărea fie prin deshidratarea dimetileterului [12], fie printr-un mecanism care implică atacul legăturii C—H a moleculei de metanol sau dimetileter de către ionii metilcarboniu [2].

Faptul că pe curba care redă variația randamentului etenei în funcție de temperatură (fig. 3) se observă un maxim, în timp ce randamentul propenei continuă să crească, ar putea veni în sprijinul afirmației că etena este responsabilă de fenomenul de autoaccelerare a reacției.

Acest rezultat este în concordanță cu datele obținute în conversia metanolului în prezență de etenă [4, 6], care indică o scurtare a perioadei de inducție.

Propena ar putea să apară din reacția etenei cu metanolul, prin inserție la o legătură C—H [6].

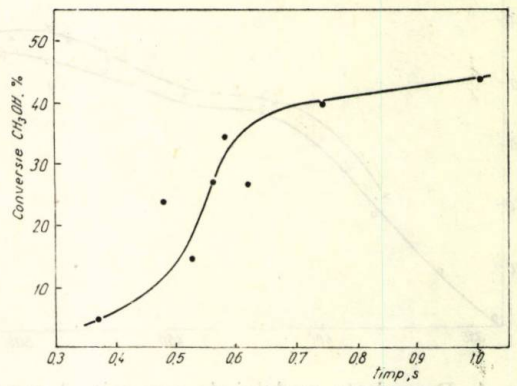


Fig. 4. Dependența gradului de conversie al metanolului de timpul de contact, la temperatura de 392°C și diluție catalizator de 1:11.

Hidrogenul și metanul se formează în reacție în cantități mai mici.

Deoarece catalizatorul folosit este selectiv pentru olefine, formarea metanului ar putea fi explicată printr-o reacție de stabilizare a ionului de metilcarboniu, CH_3^+, a cărui existență în sistem este acum aproape unanim acceptată [6, 7, 12, 13].

Prezența hidrogenului printre produșii de reacție s-ar putea explica fie printr-o reacție de cracare a olefinelor superioare [13], fie prin descompunerea metanolului [11].

În concluzie, se poate spune că experiențele efectuate au arătat că metanolul poate fi convertit selectiv la olefine, procesul avînd un caracter autocatalitic. Caracterul autocatalitic se poate atribui olefinelor formate în sistem.

Bibliografie

1. MEISEL, S. L., COLOUGH, J. P., LECHTKALER, C. H. și WEISZ P. B., Chem. Tech., **6**, 1976, p. 86.
2. ONO, Y., IMAI, E. și MORI, T., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), **115**, 1979, p. 99.
3. CHEN, N. Y. si REAGAN, W. J., J. Catalysis, **59**, 1979, p. 123.
4. ONO, Y., și MERO, T., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **77**, 1981, p. 2 209.
5. JAEGER, N., JAHN, A. și SCHULZ — EKLOFF, G., React. Kinetics. Catalysis., **19**, 1982, p. 79.
6. SPENCER, M. S., și WHITAM, T. V., J. Molec. Catal., **17**, 1982, p. 271.
7. SAYED, M. B. și COONEY, R. P., Australian, J. Chem., **35**, 1982. p. 2 483.
8. PERET, G., CORMERAIS, F. X. și GUISNET, M., J. Molec. Catal. **17**, 1982, p. 255.
9. KAGI, D., J. Catalysis, **69**, 1981, p. 242.
10. CHANG, C. D., SILVESTRI, A. J., I., Catalysis **47**, 1977, p. 249,
11. MIHAIL, R., STRAJA, S., MARIA, G., MUSCA, G., POP, G., Chem. Eng. Sci., **38**, 1983, p. 1 581.
12. DEROUANE, E. G., NAGY, I. B., DEJAIFVE, P., van HOOF, I. H., SPEKMAN, B. P., VÉDRINE, J. C., NACCACHE, C., J. Catalysis, **53**, 1978, p. 40.
13. HAAG, W. O., LAGE, R. M., RODEWALD, R. G., J. Molec. Catal., **17**, 1982, p. 161.
14. KAEDING, W. K., BUTTER, S. A., J. Catalysis, **61**, 1980, p. 155.

Intrat în redacție: 16. III. 1984.

AURELIA PISCUREANU
BRUNO ALBRECHT
MARTIN VINCZE
EWALD MAURER
RODICA STOICA

Aspecte privind obținerea și domeniile de utilizare a agenților de suprafață propoxilați

C.Z.: 661.185

Se prezintă aspecte legate de obținerea agenților de suprafață propoxilați, tip REP și RPE (unde R=produsul cu atom de hidrogen activ, P=oxid de propilenă, E=oxid de etilenă), precum și o comparație a proprietăților acestor produse cu cele ale agenților de suprafață polietoxilați.

Some aspects concerning the preparation of polyoxypropylated surfactants of REP and RPE type (where R=the product with active hydrogen atom, P=propylene oxyde, E=ethylene oxyde) is presented and a comparison between the properties of these products and those of the polyoxyothylated surfactants is made.

Излагаются аспекты, связанные с получением пропоксилированных ПАВ типа REP и RPE /где R= продукт, содержащий активный водоров, P=окись пропилена, E=окись этилена), а также сравнение свойств этих продуктов со свойствами полиэтоксилированных ТАВ.

Agenții de suprafață propoxilați — produse cu conținut de oxid de etilenă și oxid de propilenă prezintă multiple posibilități de utilizare în industria constructoare de mașini, industria metalurgică, de prelucrare a petrolului, industria de fibre și textilă datorate proprietăților pe care le posedă: putere de udare, putere de spălare, spumare redusă, capacitate de emulsionare sau dezemulsionare.

Ținînd cont de faptul că în țara noastră există tradiție în domeniul agenților de suprafață neionici și că în instalațiile industriale se realizează produse polietoxilate de tip eteric și esteric, cercetările s-au axat în direcția diversificării pe linia agenților de suprafață neionici propoxilați. Aceste produse sînt din ce în ce mai solicitate de industria de detergenți și auxiliari datorită proprietăților lor: putere de spălare, udare, dispersare, capacitate redusă de spumare.

Această lucrare prezintă în formă rezumativă unele rezultate ale cercetărilor abordate în domeniul agenților de suprafață propoxilați.

Aceste produse se obțin prin condensarea compușilor cu atomi de hidrogen activ cu alchilenoxizi în cataliză alcalină, la o temperatură de 130—150°C și presiune de maxim 4 atm.

Reacția de condensare cu oxid de propilenă este o reacție exotermă, care decurge după mecanism SN_2, în mod asemănător cu reacția de condensare cu oxid de etilenă.

Se pot obține agenți de suprafață propoxilați utilizînd inițiatori mono-, bi-, tri-, tetra-, penta-, hexa- și octafuncționali în funcție de numărul de atomi de hidrogen activ.

În funcție de modul de repartiție al alchilenoxizilor, agenții de suprafață propoxilați pot fi produse tip bloc, obținute prin condensarea consecutivă a inițiatorului cu un alchilenoxid și apoi cu celălalt, heterobloc-produse, obținute prin condensarea inițiatorului cu un alchilenoxid și apoi cu un amestec de alchilenoxizi și heteroproduse obținute prin condensarea în primă fază a inițiatorului cu un amestec de alchilenoxizi, iar treapta a doua cu alt amestec de alchilenoxizi [1—3].

Partea experimentală

Cercetările făcute s-au îndreptat spre obținerea unor agenți de suprafață tip bloc-etoxilate și apoi propoxilate (notate cu REP, unde R este inițiatorul, E reprezintă lanțul polioxietilenic și P lanțul polioxipropilenic) sau bloc-propoxilate și apoi etoxilate notate cu RPE.

S-au sintetizat produse REP pe bază de nonilfenol și alcooli superiori $C_{16}-C_{18}$ și produse tip RPE pe bază de n-butanol sau etilendiamină.

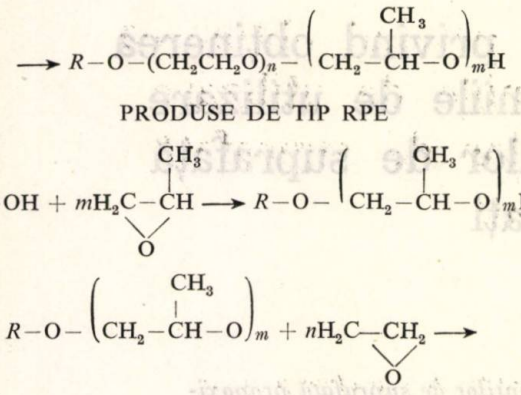
În schema 1 se prezintă reacțiile chimice care stau la baza obținerii acestor produse.

PRODUSE DE TIP REP

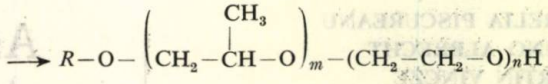
$$R-OH + nH_2C-CH_2 \longrightarrow R-O-(CH_2CH_2O)_nH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-O-(CH_2CH_2O)_nH + mH_2C-CH \longrightarrow$$

Ing. AURELIA PISCUREANU și ing. BRUNO ALBRECHT și dr. ing. RODICA STOICA, ICECHIM—București.
Ing. MARTIN VINCZE și ing. EWALD MAURER, Laboratorul de Cercetare—Timișoara.



PRODUSE DE TIP RPE



Schema 1. Reacţii de obţinere a agenţilor de suprafaţă propoxilaţi

Adiţia alchilenoxizilor (oxid de etilenă şi oxid de propilenă) s-a efectuat în cataliză alcalină (KOH) la o temperatură de 130—150°C şi o presiune de maxim 4 atm.

În sinteză s-au utilizat drept materii prime nonilfenol, alcooli superiori C_{16}—C_{18} şi alcool *n*-butilic cu următoarele caracteristici fizico-chimice:

Tabelul 1

CARACTERISTICILE PRODUSELOR TIP REP PE BAZĂ DE NONILFENOL

Denumirea produsului REP	Compoziţie chimică	Putere de spumare la 25°C, sol. 1g/l, cm³			Stabilitatea spumei, sol.1g/l la 25°C		Tensiune superficială, dyn/cm	
		30 sec	3 min	5 min	3 min	5 min	25°C	60°C
RE_{08}	nonilfenol etoxilat (8)	140	110	70	0,78	0,50	31,25	28,87
REP_{0805}	nonilfenol etoxilat (8) şi propoxilat (5)	140	80	50	0,57	0,36	33,37	32,12
REP_{0810}	nonilfenol etoxilat (8) şi propoxilat (10)	100	50	40	0,50	0,40	33,62	33,62
REP_{0815}	nonilfenol etoxilat (8) şi propoxilat (15)	40	30	20	0,45	0,35	34,62	34,27
REP_{0820}	nonilfenol etoxilat (8) şi propoxilat (20)	30	0	0	0	0	34,85	34,90
RE_{10}	nonilfenol etoxilat (10)	330	320	260	0,97	0,79	33,62	30,50
REP_{1005}	nonilfenol etoxilat (10) şi propoxilat (5)	240	120	76	0,50	0,29	33,87	32,12
REP_{1010}	nonilfenol etoxilat (10) şi propoxilat (10)	130	20	20	0,15	0,15	34,25	32,87
REP_{1015}	nonilfenol etoxilat (10) şi propoxilat (15)	50	0	0	0	0	34,50	33,25
REP_{1020}	nonilfenol etoxilat (10) şi propoxilat (20)	20	0	0	0	0	34,75	34,00
REP_{1025}	nonilfenol etoxilat (10) şi propoxilat (25)	0	0	0	0	0	35,00	34,50
RE_{12}	nonilfenol etoxilat (12)	350	330	280	0,86	0,80	33,75	31,25
REP_{1205}	nonilfenol etoxilat (12) şi propoxilat (5)	160	90	70	0,56	0,44	34,50	32,12
REP_{1210}	nonilfenol etoxilat (12) şi propoxilat (10)	160	90	70	0,56	0,43	34,50	32,62
REP_{1215}	nonilfenol etoxilat (12) şi propoxilat (15)	150	90	40	0,50	0,40	34,75	33,00
REP_{1220}	nonilfenol etoxilat (12) şi propoxilat (20)	140	90	30	0,30	0,20	35,00	35,50
REP_{1225}	nonilfenol etoxilat (12) şi propoxilat (25)	40	0	0	0	0	36,00	35,50

Nonilfenol

— culoare, max. 60° Hazen
— indice oxidril, 245—255 mg KOH/g
— viscozitate, 20°C, min. 1200 cP

Alcooli superiori C_{16}—C_{18}

— aspect la 20°C, masă solidă alb-gălbui
— indice de oxidril, 197—215 mg KOH/g
— indice de aciditate, max. 0,5 mg KOH/g
— indice de saponificare, max. 1,5 mg KOH/g
— cantitate maximă de parafină, 4%
— conținut de alcool C_{16}, 30±5%
— conținut de alcool C_{18}, 70±5%

Alcool n-butilic

— aspect, lichid limpede incolor
— culoare, max. 10° Hazen
— densitate relativă, 20°C, 0,809—0,811
— apă, %, max. 0,3
— interval de distilare 95% volum, 116,5—119,0°C
— reziduu la evaporare, %, max. 0,05
— compuși carbonilici, %, max. 0,05
— compuși nesaturați, %, max. 0,08

Obținerea agenților de suprafață propoxilați s-a efectuat în două faze — faza de etoxilare și faza de propoxilare, alternînd după cum produsele sînt de tip REP sau RPE.

Cercetările efectuate au arătat că reacția de adiție a oxidului de propilenă la produsele cu atom de hidrogen activ decurge asemănător cu reacția de adiție a oxidului de etilenă.

Produsele obținute s-au caracterizat din punctul de vedere al proprietăților active prin: tensiune superficială; putere de spumare; stabilitatea spumei.

În tabelul 1 se prezintă produsele tip REP sintetizate pe bază de nonilfenol și proprietățile lor superficial active.

Se constată că acești agenți de suprafață au tensiune superficială asemănătoare cu a agenților de suprafață neionici polietoxilați și posedă capacitate de spumare redusă, fapt care îi recomandă a fi utilizați în compoziția unor produse cu capacitate de spumare redusă.

În tabelul 2 se prezintă tensiunea superficială și puterea de spumare a agenților de suprafață tip REP pe bază de alcooli superiori C_{16}—C_{18} cu conținut variabil de oxid de etilenă și oxid de propilenă.

Se constată că acestea au tensiune superficială mai mare decît a produselor cu structură asemănătoare pe bază de nonilfenol, deci proprietăți superficial active inferioare. Prezintă capacitate redusă de spumare.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE PRODUSELOR TIP REP PE BAZĂ DE ALCOOLI SUPERIORI C_{16}—C_{18}.

Nr. crt.	Denumirea produsului	Compoziția chimică	Tensiunea superficială la 25°C, sol. 1,25 g/l, dyn/cm
1	REP_{0905}	alcooli superiori C_{16-18} etoxilați (9) propoxilați (5)	38,36
2	REP_{0910}	alcooli superiori C_{16-18} etoxilați (9) propoxilați (10)	33,36
3	REP_{1010}	alcooli superiori C_{16-18} etoxilați (10) propoxilați (10)	38,31
4	REP_{1015}	alcooli superiori C_{16-18} etoxilați (10) propoxilați (15)	34,46
5	REP_{1205}	alcooli superiori C_{16-18} etoxilați (12) propoxilați (5)	37,33
6	REP_{1210}	alcooli superiori C_{16-18} etoxilați (12) propoxilați (10)	39,35
7	REP_{1505}	alcooli superiori C_{16-18} etoxilați (15) propoxilați (5)	42,20
8	REP_{1510}	alcooli superiori C_{16-18} etoxilați (15) propoxilați (10)	36,62
9	REP_{1515}	alcooli superiori C_{16-18} etoxilați (15) propoxilați (15)	35,08
10	REP_{2005}	alcooli superiori C_{16-18} etoxilați (20) propoxilați (5)	45,06
11	REP_{2010}	alcooli superiori C_{16-18} etoxilați (20) propoxilați (10)	36,86
12	REP_{2015}	alcooli superiori C_{16-18} etoxilați (20) propoxilați (15)	39,95

În tabelul 3 se prezintă caracteristicile produselor tip RPE pe bază de alcool *n*-butilic.

S-a urmărit variația puterii de spălare a produselor RPE pe bază de alcool *n*-butilic în vederea stabilirii raportului oxid de propilenă : oxid de etilenă care să permită obținerea unei puteri de spălare corespunzătoare.

Se constată că produsul cu 30 moli oxid de propilenă și 80 moli oxid de etilenă prezintă bună capacitate de spălare. Acest fapt arată că 30 moli oxid de propilenă conduc la formarea unui lanț hidrocarbonat asemănător cu lanțul C_{12}—C_{14} deci se poate trage concluzia că aproximativ 3 moli oxid de propilenă echivalează cu o grupă CH_2 din lanțul hidrocarbonat.

Acești agenți de suprafață pot fi utilizați la fabricarea detergenților și auxiliarilor cu capacitate redusă de spumare.

Tabelul 3

CARACTERISTICILE PRODUSELOR TIP RPE PE BAZĂ DE ALCOOL *n*-BUTILIC

Nr. crt.	Denumirea produsului RPE	Compoziţie chimică	Putere de spălare a sol. 1g/1, %	Tensiune superficială, dyn/cm a sol. aq, 0,1%		Putere de spumare a sol. aq. 0,1 %, cm²
				25°C	60°C	
1	RPE_{0309}	alcool n-butilic propoxilat (3) etoxilat (9)	10,9	45,00	32,75	0
2	RPE_{1641}	alcool n-butilic propoxilat (16) etoxilat (41)	12,7	47,00	29,00	0
3	RPE_{2042}	alcool-n-butilic propoxilat (20) etoxilat (42)	14,90	47,00	30,00	0
4	RPE_{2552}	alcool n-butilic propoxilat (25) etoxilat (52)	19,60	43,00	30,00	0
5	RPE_{3081}	alcool n-butilic propoxilat (30) etoxilat (81)	22,00	42,00	29,00	0
6	Etalon pentru spălare — alcool C_{12} etoxilat n = 9	alcool superior C_{12} extoxilat (9)	21,00	—	—	—

Concluzii

Cercetările efectuate au condus la obţinerea unor agenţi de suprafaţă propoxilaţi tip REP şi RPE, care după caracterizare au fost utilizaţi la fabricarea unor auxiliari pe bază de agenţi de suprafaţă pentru diferite domenii industriale şi agricultură.

Bibliografie

1. SCHÖNFELDT, N., Grenzflachenaktive Äthylenoxid — Addukte, Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft, GmbH, Stuttgart, 1976.
2. * * * Brevet Japonia, nr. 81.48210, Cl BO1 D 19/04, 1981.
3. * * * Brevet Japonia, nr. 55, 121801, Cl BO1 D 19/04, 1981.

Intrat în redacţie: 28.V.1984

recenzii

J. RÉTEY şi J. A. ROBINSON: Stereospecificity in Organic Chemistry and Enzymology, Volume 13 of Monographs in Modern Chemistry, **Stereospecificitate în chimia organică şi enzimologie,** Volumul al 13-lea: **Monografii în chimia modernă,** Editor Hans F. Ebel, Verlag Chemie-Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel, 1982, 324 pag.

Enzimele constituie catalizatori de o stereospecificitate deosebită. Din acest motiv, studiul mecanismelor de reacţie a proceselor enzimatice, îmbogăţit, în ultimul timp, cu multe elemente, pare să găsească în stereospecificitatea catalizei organice un mod de înţelegere aprofundată, furnizînd acestui domeniu unele răspunsuri la întrebări fundamentale. Din perspectiva catalizei organice, cataliza enzimatică devine mai inteligibilă ca mecanism, în timp ce pentru stereospecificitatea catalizei organice se pot anticipa unele căi de dezvoltare prin prisma enzimologiei. Lucrarea propune o sumară apropiere de procesele enzimatice şi reprezintă un demers cognitiv mai mult din direcţia chimiei organice decît a enzimologiei. Acest fapt constituie singura direcţie logică şi pozitivă pentru explicarea proceselor enzimatice ca fenomene catalitice.

În volum nu sînt prezente unele probleme ale enzimologiei ca alosteria, stoechiometria proceselor în sisteme polienzimatice, sau monoenzimatice polidirijate etc.

Autorii discută în primul rînd terminologia utilizată, reţinînd-o pe cea care întruneşte cea mai largă acceptare şi totodată, definind-o precis, discută principalele tipuri de reacţii enzimatice şi, extind şi discută minuţios procese foarte importante (oxidoreductaze NAD(P)+ dependente) sau cu mecanisme insuficient cercetate, în pofida importanţei lor (reacţii de carboxilare şi transcarboxilare dependente de biotină). Se discută, de asemenea, procesele enzimatice dependente de unii cofactori polivalenţi (PLP), examinînd relaţia lor semantică în raport cu enzima partener.

Autorii au studiat mecanismele catalizei la grupuri de enzime de mare importanţă biochimică (amoniac-ligazele, fenilalaninei, tirozinei, histidinei şi acidului aspartic). Toţi aceşti aminoacizi sînt proteici, codificabili şi esenţiali pentru metabolismul azotului. Autorii prezintă lîngă fiecare tip de proces enzimatic şi modelarea lui chimică. În acest fel, deşi în carte se pomeneşte rar de situs catalitic (termenul nu figurează în index) el este sugerat în permanenţă, încît se face trecerea de la un punct de valoare chimic la unul biochimic, întotdeauna în esenţă, lăsînd fireasca impresie a continuităţii chimiei cu biochimia.

Lucrarea se adresează biochimiştilor (enzimologi în special) chimiştilor (mai ales organicieni şi dintre aceştia sinteticieni) chimiştilor farmaceutici, biologilor, farmaciştilor etc.

Avînd un stil concis şi elegant, lucrarea constituie o lectură deosebit de interesantă.

Datorită specificului ei, lucrarea abundă în formule chimice şi scheme de reacţie, ce o fac deosebit de atractivă şi expresivă.

M. ZAMFIR

CONSTANȚA GHEORGHIU
CORNELIA GURAN

Bromo-oxo-complecși ai molibdenului (V) cu derivați de biguanidină

C.Z.: 546.775-386.547.495.9

În lucrare se prezintă o serie de noi compuși ai molibdenului (V) cu derivați de biguanidină, $RBigH_2[MoOBr_5]$, izolați în urma reacției dintre MoO_3, HBr, și RBig. HCl. Compușii au fost caracterizați prin analiză chimică elementară, spectre electronice și spectre de vibrație în infraroșu. Pe baza analizei termogravimetrice și termodiferențiale se fac propuneri pentru mecanismul reacției de piroliză.

The paper deals with a series of new molybdenum coordination compounds, $RBig-H_2(MoOBr_5)$, isolated from the reaction between MoO_3, HBr and biguanidine derivatives, RBig.HCl. The compounds have been characterized by elementary chemical analysys, IR and electronic spectra. Using the ATD and TG data, assumptions regarding the mechanism of pyrolysis reaction of the compounds are made.

В работе представлен ряд новых соединений молибдена (V) с производными бигуанидина, $RBigH_2[MoOBr_5]$, которые были выделены в реакции между MoO_3, HBr и RBigHCl. Соединения охарактеризовались химическим элементарным анализом, электронными и вибрационными в ИК спектрами. На основе термогравиметрического и термодифференциального анализа предлагается механизм реакции пиролиза.

În ultimii ani, chimia coordinativă a molibdenului în stări inferioare de oxidare a atras atenția datorită, mai ales, importanței biologice și industriale a unor combinații complexe [1, 2].

Importanța biochimică a molibdenului se datorește atît posibilităților de coordinare a diferiților liganzi, cît și capacității lui de a exista în două sau chiar mai multe stări de oxidare. Molibdenul este un microelement important, care participă la reacții biochimice de oxidoreducere, printre care se menționează oxidarea xantinei sau a purinelor, precum și reducerea azotaților și a azotului molecular.

Datorită afinității remarcabile pentru oxigen a molibdenului în starea de oxidare (V), acesta se stabilizează de cele mai multe ori sub formă de oxospecii complexe.

La dizolvarea trioxidului de molibden (MoO_3) în mediu puternic acid (HBr 9M), s-au pus în evidență oxohalogenospecii monomere, $[Mo(V)OBr_5]^{2-}$. Unitățile monomere pot dimeriza odată cu ridicarea *p*H-ului pînă în domeniul 8—10 sau cu creșterea concentrației după următoarele echilibre hidrolitice probabile [3—7]:

$$[MoOBr_5]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [MoOBr_4(H_2O)]^- + Br^-$$

$$2[MoOBr_4(H_2O)] \rightleftarrows [Mo_2O_3Br_8]^{4-} + 2H^+ + H_2O$$

$$[Mo_2O_3Br_8]^{4-} + H_2O \rightleftarrows [Mo_2O_2(OH)_2Br_6]^{2-} + 2Br^-$$

$$[Mo_2O_2(OH)_2Br_6]^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows [Mo_2O_2(OH)_4Br_4]^{2-} + 2H^+ + 2Br^-$$

$$[Mo_2O_2(OH)_4Br_4]^{2-} \rightleftarrows [Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]^{2-}$$

Datele existente în literatură [8—10] prezintă rezultatele cercetărilor anterioare din domeniul chimiei coordinative a molibdenului. Compușii izolați și caracterizați pînă acum fac parte din clasele $(RBigH)[MoOCl_4(H_2O)]$, $(RBigH)_2[Mo_2O_4Cl_4(H_2O)_2]$, $(RBigH)_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ și $(RBigH)_2[Mo_2O_3(C_2O_4)_2(RBigH)_2]$ (RBig este un derivat monoacid monodentat al biguanidinei).

Cercetările efectuate s-au axat pe obținerea și studierea unor oxospecii ale Mo(V) de tip $LH_2[MoOBr_5]$, unde *L* este un derivat biacid alchil — sau aril — substituit al biguanidinei.

Liganzii întrebuințați sînt cunoscuți prin acțiunea lor fiziologică și chimioterapeutică.

Prof. dr. doc. CONSTANȚA GHEORGHIU și dr. chim. CORNELIA GURAN, Institutul Politehnic — București Facultatea de Tehnologie Cihmică

1. Partea experimentală

— Monomerii cu formulă generală $RBigH_2^{2+}$-$[MoOBr_5]^{2-}$ s-au obținut prin reducerea, la cald, cu acid bromhidric, a trioxidului de molibden (MoO_3), obținut prin calcinarea la 500°C a molibdatului de amoniu.

0,2 g oxid de molibden se tratează la cald cu 1,6 ml acid bromhidric 9M. Se evaporă la sec. Reziduul se reia cu 1 ml acid bromhidric 9M; se evaporă din nou la sec. Reziduul se dizolvă în 1,6 ml acid bromhidric 9M. La soluția obținută se adaugă ligandul dizolvat în acid bromhidric 9M, respectîndu-se raportul molar molibden: ligand = 1:1. După încălzire și răcire cu gheață, apar cristale verde-brun, care se separă prin filtrare, se spală cu mici cantități de acid bromhidric 9M, după care se usucă în vid, pe pentaoxid de fosfor:

S-au folosit ca liganzi cationii LH_2^{2+}, unde L a fost:

a) $Cl—C_6H_4—NH—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—NH—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—NH—C_3H_7$

sau: $C_{11}N_5H_{16}Cl$,

N_1-clorfenil — N_5-izopropilbiguanidină (paludrină, Pald);

b) $Cl—C_6H_4—NH—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—NH—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—NH_2$ sau: $C_8N_5H_{10}Cl$,

N_1 — clorfenilbiguanidină (ClPhBig);

c) $C_6H_5—NH—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—NH—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—NH_2$ sau: $C_8N_5H_{11}$

N_1 — fenilbiguanidină (PhBig),

$H_3C—C_6H_4—NH—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—NH—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—NH_2$ sau: $C_9N_5H_{13}$,

N_1 — tolilbiguanidină (TBig).

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele analizei chimice elementare.

Molibdenul a fost determinat gravimetric sub forma complexului cu oxină, după dezagregarea probelor cu perhidrol, în mediu amoniacal [11]. Starea de oxidare +5 a molibdenului a fost determinată prin titrare cu sulfat de ceriu(IV) [12].

Bromul a fost determinat gravimetric, prin precipitare cu azotat de argint, în mediu de acid azotic.

Azotul a fost determinat prin combustie, prin metoda micro-Dumas.

Spectrele electronice în reflexie au fost înregistrate pe un spectrofotometru VSU 2, folosindu-se metoda pastilării cu oxid de magneziu.

Spectre de vibrație în infraroșu au fost înregistrate cu un spectrofotometru UR 20, în pastilă cu bromură de potasiu.

Analiza termogravimetrică și termodiferențială a fost efectuată la un derivatograf Paulik — Paulik — Erdey, cu înregistrarea concomitentă a curbelor T, TG, GTD și ATD. Încălzirea s-a făcut în aer, cu viteza de încălzire 5K/min sau 10K/min, folosindu-se ca probă-standard Al_2O_3 calcinat.

2. Rezultate și discuții

Așa cum se constată din partea experimentală, la tratarea soluției obținute, prin acțiunea acidului bromhidric asupra trioxidului de molibden cu derivați de biguanidină, se separă cristale verde-brun. Compușii sînt stabili.

Analiza chimică elementară a dus la stabilirea rapoartelor atomice de combinare 1 Mo:5,2 Br: 5N (tabelul 1).

Prin determinări cerimetrice s-a stabilit starea de oxidare +5 a molibdenului.

Compușii obținuți sînt, de fapt, săruri de biguanidoniu, pentru care s-a propus formularea $RBigH_2[MoOBr_5]$.

Izolarea monomerilor sub formă de compuși stabili ca săruri de biguanidoniu demonstrează faptul că unitatea $[MoOBr_5]^{2-}$ nu este distrusă în urma reacțiilor cu liganzii. Ridicînd *p*H-ul, unitățile monomere sînt distruse, și echilibrul este deplasat în favoarea apariției dimerului, conform reacțiilor arătate.

Măsurătorile spectrofotometrice efectuate asupra pulberilor verzi confirmă structura propusă și, de asemenea, starea de oxidare a Mo(V) în acești compuși. Spectrele electronice obținute pot fi explicate în termenii diagramei orbitalilor moleculari propusă pentru anionii $[MoOX_5]^{2-}$, X=Cl, Br (tabelul 2, fig. 1) [13].

Prima tranziție de cîmp cristalin $^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ apare la $\sim 14\,000$ cm^{-1}, electronul fiind promovat în orbitala d_{xz} sau d_{yz}; a doua tranziție apare la $\sim 21\,000$ cm^{-1} și se datorește saltului electronului

Tabelul 1

DATELE ANALIZEI CHIMICE

Compus	Aspect	Mo, %			Br, %		N, %	
		calculat	găsit gravimetric	găsit cerimetric	calculat	găsit	calculat	găsit
$C_{11}N_5H_{18}Cl[MoOBr_5]$	cristale verde-brun	12,81	12,57	12,52	52,13	52,21	9,14	9,02
$C_8N_5H_{13}[MoOBr_5]$	cristale verde-brun	13,90	14,10	14,0	57,8	57,92	10,15	10,65
$C_8N_5H_{12}Cl[MoOBr_5]$	cristale verde-brun	13,21	12,74	12,95	55,04	55,24	9,65	9,40
$C_9N_5H_{15}[MoOBr_5]$	cristale verde-brun	13,60	13,45	13,40	56,66	56,81	9,92	9,85

Tabelul 2

SPECTRE ELECTRONICE ÎN VIZIBIL

Compus	λ, nm	ν, cm^{-1}	Atribuiri
Pald $H_2[MoOBr_5]$	740	(14860)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
	520	(19200)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
$PhBigH_2[MoOBr_5]$	740	(14860)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
	480	(20830)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
$ClPhBigH_2[MoOBr_5]$	696	(14400)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E_1$
	470	(21300)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
$TBigH_2[MoOBr_5]$	740	(14860)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E_1$
	480	(20830)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
$H_2[MoOBr_5]$	695	(14390)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E_1$
	469	(21320)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
$BipyH_2[MoOBr_5]$	720	(14400)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E_1$
	470	(21000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$

în orbitala $d_{x^2-y^2}$ ($^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$). A treia tranziție de cîmp cristalin este acoperită de o tranziție cu transfer de sarcină, mult mai puternică, situată la frecvențe de ~ 24 000 cm^{-1} [$^2B_2 \rightarrow {}^2E$ (II)], electronul fiind promovat în orbitala d_{xy}.

Pentru comparație, în tabel au fost trecute și benzile acidului pentabromooxomolibdenic, $H_2[MoOBr_5]$ și a sării complexe Bi*py*$H_2[MoOBr_5]$.

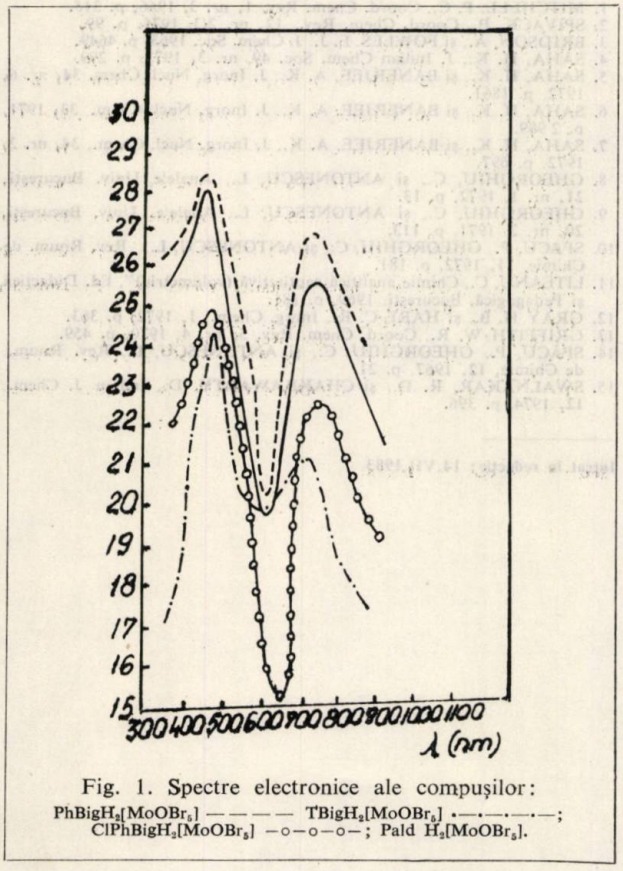


Fig. 1. Spectre electronice ale compușilor: $PhBigH_2[MoOBr_5]$ ——— $TBigH_2[MoOBr_5]$ ·—·—·—·—; $ClPhBigH_2[MoOBr_5]$ —o—o—o—; Pald $H_2[MoOBr_5]$.

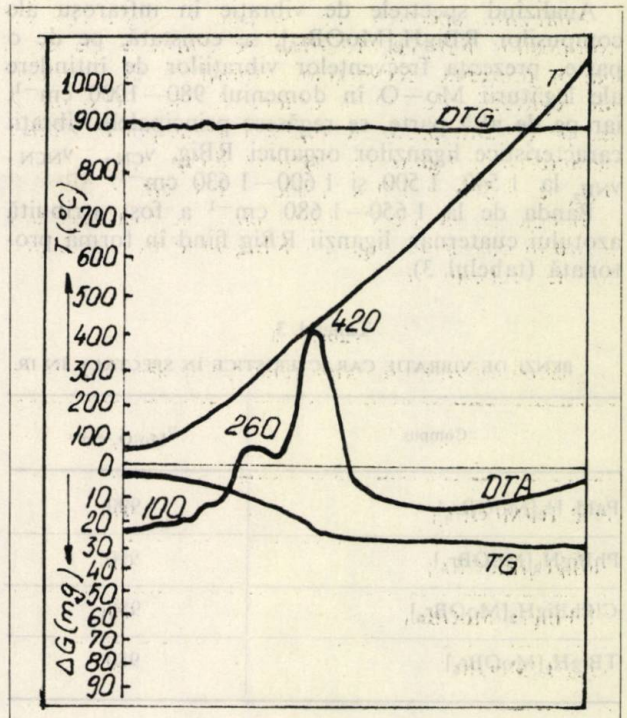


Fig. 2. Analiza termogravimetrică și termodiferențială pentru compusul $PhBigH_2[MoOBr_5]$.

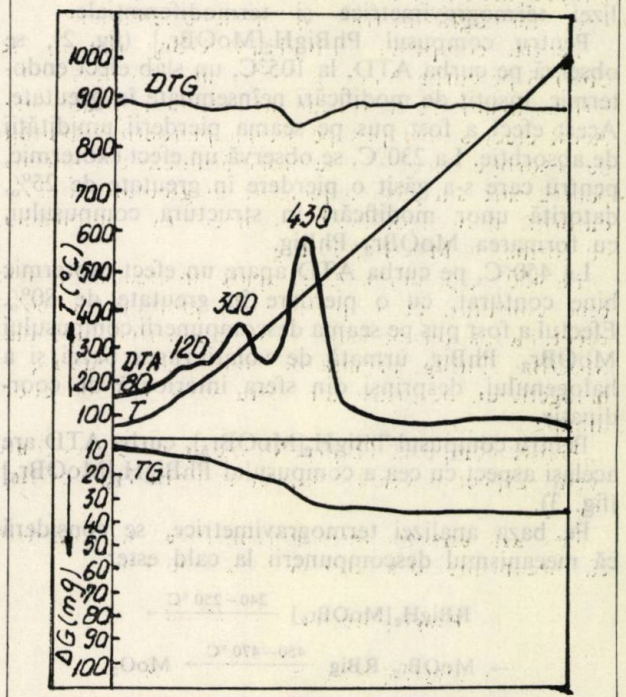


Fig. 3. Analiza termogravimetrică și termodiferențială pentru compusul $TBigH_2[MoOBr_5]$.

Se observă că cele două tranziții înregistrate, $^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ și $^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ se regăsesc în compușii obținuți la valori foarte puțin deplasate față de valorile corespunzătoare acidului $H_2[MoOBr_5]$. Poziția acestor benzi confirmă presupunerea făcută anterior, că, în mediu de acid bromhidric 9M, unitatea $[MoOBr_5]^{2-}$ nu este alterată și că, în urma reacțiilor efectuate cu liganzii derivați de biguanidină, se separă compușii stabili $RBigH_2[MoOBr_5]$.

Analizînd spectrele de vibraţie în infraroşu ale compuşilor $RBigH_2[MoOBr_5]$, se constată, pe de o parte, prezenţa frecvenţelor vibraţiilor de întindere ale legăturii Mo—O în domeniul 980—1000 cm^{-1}, iar pe de altă parte, se regăsesc principalele vibraţii caracteristice liganzilor organici RBig, ν_{CN}, ν_{NCN}, ν_{NH_2} la 1 540, 1 500 şi 1 600—1 630 cm^{-1}.

Banda de la 1 650—1 680 cm^{-1} a fost atribuită azotului cuaternar, liganzii RBig fiind în formă protonată (tabelul 3).

Tabelul 3

BENZI DE VIBRAŢIE CARACTERISTICE ÎN SPECTRUL ÎN IR

Compus	υ_{Mo-O}, cm^{-1}
Pald $H_2[MoOBr_5]$	990
$PhBigH_2[MoOBr_5]$	990
$ClPhBigH_2[MoOBr_5]$	980
$TBigH_2[MoOBr_5]$	980

Stabilitatea termică a unor compuşi din clasa $RBigH_2[MoOBr_5]$ a fost verificată cu ajutorul analizei termogravimetrice şi termodiferenţiale.

Pentru compusul $PhBigH_2[MoOBr_5]$ (fig. 2), se observă pe curba ATD, la 105°C, un slab efect endotermic, însoţit de modificări neînsemnate în greutate. Acest efect a fost pus pe seama pierderii umidităţii de absorbţie. La 230°C, se observă un efect exotermic, pentru care s-a găsit o pierdere în greutate de 25%, datorită unor modificări în structura compusului, cu formarea $MoOBr_3 \cdot PhBig$.

La 450°C, pe curba ATD apare un efect exotermic bine conturat, cu o pierdere în greutate de 80%. Efectul a fost pus pe seama descompunerii compusului $MoOBr_3$. PhBig, urmată de volatilizarea bazei şi a halogenului, desprinşi din sfera interioară de coordinaţie.

Pentru compusul $TBigH_2[MoOBr_5]$, curba ATD are acelaşi aspect cu cea a compusului $PhBigH_2[MoOBr_5]$ (fig. 3).

Pe baza analizei termogravimetrice, se consideră că mecanismul descompunerii la cald este:

$$RBigH_2[MoOBr_5] \xrightarrow{240-250\,^{\circ}C} \rightarrow MoOBr_2 \cdot RBig \xrightarrow{450-470\,^{\circ}C} MoO_3$$

Datele din literatură confirmă mecanismul propus, tendinţa bazei organice de a intra în interiorul sferei de coordinare fiind cunoscută şi pentru alţi compuşi, cu *o*-phen şi 2,2'-dipy [16].

Stabilitatea termică este, totuşi, uşor dependentă de natura cationului dinafara sferei de coordinaţie, pentru unii compuşi curbele fiind destul de complicate.

3. Concluzii

S-a obţinut o serie de compuşi, săruri de biguanidoniu ale acidului oxopentabromomolibdenic, $RBigH_2[MoOBr_5]$.

Datele analizei chimice elementare şi studiile fizico-chimice efectuate asupra compuşilor confirmă formularea acestora ca bromooxo-specii complexe, liganzii intrînd în sfera externă de coordinare sub formă diprotonată. La modificarea *p*H-ului, s-a constatat că au loc dispariţia unităţii $[MoOBr_5]^{2-}$ şi separarea unor săruri cristaline bej, greu solubile în apă, probabil dimeri ai molibdenului (V). Într-un alt studiu se vor prezenta date despre existenţa echilibrului între speciile monomere şi dimere,

$$RBigH_2[MoOBr_5] \underset{pH=1}{\overset{pH=8-10}{\rightleftharpoons}} (RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$$

cu ajutorul rezonanţei electrice de spin efectuate pe cele două tipuri de compuşi.

Bibliografie

1. MITCHELL. P. C., Coord. Chem. Rev. 1, nr. 3, 1966, p. 315.
2. SPIVACK, B., Coord. Chem. Rev., 17, nr. 2/3, 1975, p. 99.
3. BRIDSON, A., şi FOWLES. E. J., J. Chem. Soc. 1963, p. 4649.
4. SAHA, H. K., J. Indian Chem. Soc. 49, nr. 3, 1972, p. 299.
5. SAHA, H. K., şi BANERJEE, A. K., J. Inorg. Nucl. Chem. 34, nr. 6, 1972. p. 1861.
6. SAHA, H. K., şi BANERJEE, A. K., J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1971, p. 2 989.
7. SAHA, H. K., şi BANERJEE, A. K., J. Inorg. Nucl. Chem., 34, nr. 2, 1972. p. 697.
8. GHEORGHIU, C., şi ANTONESCU, L., Analele Univ. Bucureşti, 21, nr. 1. 1972, p. 13.
9. GHEORGHIU, C., şi ANTONESCU, L., Analele Univ. Bucureşti, 20, nr. 2. 1971. p. 113.
10. SPACU, P., GHEORGHIU, C., şi ANTONESCU, L., Rev. Roum. de Chimie, 11, 1972, p. 181.
11. LITEANU, C., Chimie analitică cantitativă (volumetria)", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti. 1969, p. 181.
12. GRAY H. B., şi HARE C. R., Inorg. Chem., 1, 1972, p. 363.
13. GRIFFITH W. R., Coord. Chem. Rev. 5, nr. 4, 1970, p. 459.
14. SPACU, P., GHEORGHIU, C., şi ANTONESCU, L., Rev. Roum., de Chimie, 12, 1967, p. 21.
15. SWALNAKAR, R. D., şi CHAKRAWARTY, D., Indian J. Chem., 12, 1974, p. 396.

Intrat în redacţie: 14.VII.1983

LEONARD BADEA

Analiza sistemelor tehnologice în condiții de incertitudine

C.Z.:66.02:681.3

Lucrarea descrie, într-o formă generală, o metodă pentru analiza unui sistem tehnologic, în condiții de incertitudine, care permite optimizarea bilanțului de materiale sau de energie termică respective. Metoda constă în aplicarea consecutivă a două modele, și anume: — un model pentru optimizarea bilanțului de materiale sau de energie termică, luînd în considerare cazul cel mai favorabil de operare, și — un model pentru determinarea variabilelor, cînd sînt luate în considerare toate combinațiile posibile ale valorilor constantelor incerte și structura sistemului determinată anterior. Rezultatele sînt folosite pentru determinarea valorilor maxime și minime ale variabilelor și a funcției obiectiv medii a sistemului.

The paper deals with the description, in a general form, of a method for the analysis of a process system under conditions of uncertainty, allowing the optimization of the respective material or heat energy balance. The method consists of sequentially applying two models, namely:
— a model for the optimization of the material or heat energy balance, when the most favourable case of operation is considered, and
— a model for the computation of the variables, when all possible combinations of the uncertain constant values and the system structure previously determined are considered. The results are used to determine the maximum and minimum values of the variables and the average objective, function of the system.

В работе представлено общее описание метода анализа технологической системы в условиях неуверенности, позволяющего оптимизацию материального или теплового баланса. Метод состоит в последовательном применении двух моделей, а именно: одной модели для оптимизации материального или теплового баланса учитывая наиболее благоприятный случай оперирования и другой — для определения переменных, когда учитывают все возможные комбинации значений недостоверных констант и предварительно определенную структуру системы. Результаты используются для определения максимальных и минимальных значений переменных и средней функции-объектив системы.

Dezvoltarea unui proces tehnologic implică analiza acestuia la diferite niveluri de cunoaștere, pe măsura evoluției sale.

Analiza urmărește obținerea unei scheme tehnologice eficiente, iar pentru elaborarea acesteia se iau în considerare mai multe variante posibile, corespunzător diferitelor posibilități de distribuire a fluxurilor de materiale și energie termică între operații sau utilaje.

Variantele schemei pot fi evaluate economic pe baza bilanțurilor de materiale și/sau energie termică respective.

Analiza schemelor tehnologice în condiții de incertitudine a unor date de bază reprezintă o problemă complicată atît din punct de vedere teoretic, cît și practic.

Cauza principală care conduce la date incerte o constituie imprecizia metodelor de determinare teoretică și practică și a metodelor de extrapolare (la alte dimensiuni și perioade de timp) a datelor de bază necesare pentru proiectare.

Deoarece incertitudinile nu pot fi eliminate, sau, atunci cînd este posibil acest lucru, sînt necesare eforturi materiale și spirituale importante, ele trebuie luate în considerare la dimensionarea utilajelor și a legăturilor dintre acestea.

Luarea în considerare a incertitudinii datelor complică foarte mult problema optimizării bilanțului de materiale sau de energie termică al sistemului respectiv. În locul unei singure valori a fiecărei constante incerte, trebuie considerate mai multe valori (cel puțin valorile extreme), ceea ce are ca rezultat apariția mai multor bilanțuri de materiale sau de energie termică, corespunzător posibilităților de combinare a valorilor respective. De exemplu, dacă se consideră trei constante incerte, ale căror valori maxime și minime sînt cunoscute, există 8 posibilități de combinare a acestora ($2^3 = 8$), deci opt bilanțuri de mate-

Dr. ing. LEONARD BADEA, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică — București.

riale sau de energie termică, sau, altfel exprimat, fiecare variabilă a bilanțului respectiv va avea opt valori.

Probabilitatea fiecărei combinații este produsul probabilităților valorilor constantelor respective.

Pe de altă parte, dacă nu se ia în considerare incertitudinile constantelor, nu pot fi cunoscute cazul cel mai favorabil, cazul cel mai defavorabil și cazul cel mai probabil de operare a sistemului. În consecință, nu pot fi dimensionate corespunzător capacitățile subsistemelor și ale legăturilor dintre acestea.

Analiza sistemelor tehnologice în condiții de incertitudine implică luarea în considerare a cumulării incertitudinilor, ca urmare a interdependenței subsistemelor respective. Din această cauză, nu pot fi folosite metodele de analiză a sistemelor cu constante certe.

În cadrul acestei lucrări se prezintă o metodă pentru optimizarea bilanțurilor de materiale sau de energie termică a sistemelor tehnologice în condiții de incertitudine a constantelor.

Metoda se bazează pe următoarele concepte:

— structura sistemului (numărul subsistemelor și al legăturilor dintre acestea, precum și dintre subsistem și exteriorul sistemului) este aceeași pentru toate cazurile de operare care există între cazul cel defavorabil și cazul cel mai favorabil;

— constantele incerte pot fi exprimate, pentru simplificare, prin valorile-limită sau prin valorile-limită și media acestora;

— valoarea funcției obiectiv a sistemului reprezintă o medie probabilistică a valorilor funcției obiectiv, corespunzător combinațiilor posibile ale valorilor constantelor incerte;

— pentru ca sistemul să realizeze funcția obiectiv cu valoarea probabilistică medie, este necesar ca subsistemele și legăturile dintre acestea să fie dimensionate pe baza valorilor-limită (minime și maxime) ale variabilelor.

Metoda constă în aplicarea consecutivă a două modele matematice, și anume:

— un model pentru optimizarea bilanțului de materiale sau de energie termică în cazul cel mai favorabil de operare a sistemului;

— un model pentru determinarea valorilor variabilelor cînd se iau în considerare toate combinațiile posibile ale valorilor constantelor incerte, pe baza structurii sistemului determinată anterior.

Pentru un sistem tehnologic constituit dintr-un număr oarecare de subsisteme de diferite tipuri, interconectate printr-un număr oarecare de fluxuri de materiale sau de energie termică constituite din amestecuri de componenți (specii), respectiv din agenți termici, primul model poate fi scris în forma generală:

$$F_{fav} = \text{opt}\left[\sum_w \left(v''_w + v'''_w\right) G_w \left(x_w/G_w\right)^{a_w}\right] \quad (1)$$

cu restricțiile:

$$\sum_w x_w = 0 \quad (2)$$

$$\sum_w b_{uwmin} x_w \leqslant 0 \leqslant \sum_w b_{uwmax}\, x_w \quad (3)$$

$$d_{vmin} - x_v \leqslant 0 \leqslant d_{vmax} - x_v \quad (4)$$

$$x_{r'}/x_{s'} - x_{r''}/x_{s''} = 0 \quad (5)$$

unde: F_{fav} este valoarea optimă a funcției obiectiv în cazul cel mai favorabil de funcționare a sistemului; x_w, x_v – necunoscute reprezentînd cantități de component, capacități ale subsistemului, cantități de agent termic, cantități de energie termică; $x_{r'}$, $x_{r''}$ – necunoscute reprezentînd cantități de component sau cantități de energie termică; $x_{s'}$, $x_{s''}$ – necunoscute reprezentînd cantități ale amestecurilor de componenți sau cantități de agent termic; v''_w, v'''_w – constante reprezentînd costuri ale cantităților de referință G_w, fără costurile pentru amortizarea utilajelor, respectiv costuri ale cantităților de referință pentru amortizarea utilajelor; a_w — coeficienți de ridicare la scară a costurilor $(v''_w + v'''_w)G_w$; b_{uw} – constante reprezentînd fracții de transformare și/sau separare a cantităților de component în subsistem, la o trecere, rapoarte ale cantităților de component care intră în subsistem sau entalpii ale agenților termici; d_v – constante reprezentînd cantități impuse de component care intră sau ies din subsistem, capacități impuse ale subsistemului, cantități impuse de agent termic sau de energie termică. Indicii min și max se referă la valoarea minimă, respectiv maximă a constantei incerte.

Funcția obiectiv poate reprezenta beneficiul maxim al sistemului, suma minimă a cheltuielilor de fabricație, cantitatea maximă a produselor finite, cantitatea minimă a materiilor prime proaspete sau a agenților termici disponibili, capacitatea minimă a subsistemelor etc.

Cel de-al doilea model, bazat pe soluția obținută prin rezolvarea primului model, este:

$$F_h = \sum_w \left[v''_w G_w \left(x_w/G_w\right)^{a_w} + v'''_w\, G_w \left(x_{wmax}/G_w\right)^{a_w}\right. \quad (6)$$

$$\sum_w x_w = 0 \quad (7)$$

$$\sum_w b_{uwh} x_w = 0 \quad (8)$$

$$x_v - d_{vh} = 0 \quad (9)$$

$$x_r = 0 \quad (10)$$

$$x_s = 0 \quad (11)$$

unde: F_h este valoarea funcției obiectiv modificată corespunzător unei combinații posibile a valorilor constantelor incerte; x_r, x_s sînt necunoscute care au rezultat cu valoarea 0 prin rezolvarea primului model. Indicii h și max se referă la combinația posibilă a valorilor constantelor incerte, respectiv la valoarea maximă a variabilei.

Relaţiile (6)—(11) constituie un sistem de n ecuaţii cu n necunoscute. Prin rezolvarea acestuia pentru toate combinaţiile posibile ale valorilor constantelor incerte se obţin toate valorile posibile ale necunoscutelor.

Cu ajutorul acestor valori şi determinînd probabilităţile combinaţiilor valorilor constantelor incerte (P_h), se obţine valoarea medie a funcţiei obiectiv:

$$F_{av} = \sum_h P_h F_h \qquad (12)$$

Această valoare se foloseşte pentru evaluarea performanţelor economice ale sistemului în condiţii de incertitudine.

Valorile-limită ale variabilelor se folosesc pentru dimensionarea subsistemelor şi conexiunilor lor.

Modelele matematice pentru bilanţul de materiale sau de energie termică, descrise într-o formă generală prin relaţiile (1)—(11), au fost prezentate în detaliu în lucrările [1, 2].

Rezultatele pot fi comparate cu soluţia modelului (1)—(5) cînd, în locul valorilor-limită ale constantelor incerte, se folosesc valori nominale. Comparaţia are importanţă pentru evaluarea supradimensionării necesare a subsistemelor şi conexiunilor lor.

Bibliografie

1. BADEA, L., CUTCUTACHE, A., „Heat Energy Balances Under Conditions of Risk and Uncertainty", lucrare prezentată la „3rd International Congress Computers and Chemical Engineering", Paris, apr. 1983.
2. BADEA, L., Advances in Modelling & Simulation, **1**, nr. 3, 1984, p. 51.

Intrat în redacţie: 21.VI.1984

recenzii

S. MAGER şi M. HORN: **Stereochimia compuşilor organici,** Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984, 384 pag.

În partea introductivă a lucrării se trec în revistă, pe scurt, probleme legate de formulele şi modelele moleculare, etapele mai importante ale istoriei stereochimiei şi tipurile de stereoizomerie. Urmează două capitole mari — enantiomeria şi diastereoizomeria.

În cadrul enantiomeriei, se tratează chiralitatea şi asimetria, elemente şi operaţii de simetrie, clasificarea enantiomerilor după tipul de chiralitate, atropizomeria, chiralitatea conformaţională, prochiralitatea, determinarea configuraţiei absolute, racemicii şi sintezele asimetrice. Problemele ce se pun la diastereoizomerie sînt grupate în două secţiuni: diastereoizomeria conformaţională, în care se face analiza conformaţională a compuşilor aciclici, alicicliclici, respectiv, heterociclici saturaţi şi diastereoizomeria compuşilor cu mai multe centre de chiralitate (două pînă la patru) ciclostereoizomeria şi izomeria *cis-trans*.

Materialul tratat acoperă, practic, întregul domeniu al stereochimiei compuşilor organici, pentru stadiul actual al cunoştinţelor.

Lucrările la care se face trimiterea în bibliografie sînt de dată recentă (de ex. Stereochimia lui M. Nográdi apărută în 1982), ceea ce confirmă o documentare corespunzătoare.

Informaţia „la zi" pe care o oferă lucrarea este ilustrată, între altele, de tratarea betweenanilor ca exemple de compuşi cu chiralitate planară, a chiralităţii de tip „gheată", „cartof" propusă de Ruch, sau clasificarea sintezelor asimetrice după Izumi.

Răspunzînd recomandărilor IUPAC pentru uniformizarea unităţilor de măsură, valoarea energiilor este dată în kJ/mol, iar distanţele interatomice în nm. Nivelul ştiinţific la care sînt prezentate şi puse în discuţie problemele satisface cele mai exigente cerinţe. Poate fi menţionat din acest punct de vedere capitolul „Conformaţie şi stabilitate", în care sînt analizate interacţiunile sterice dipolare, prin legături de hidrogen sau ionice, iar la compuşii alicicliclici nesaturaţi torsiunile sp^3—sp^2 şi sp^2—sp^2, luînd în considerare parametrii termodinamici. În acelaşi sens pledează partea care expune principiul Curtin-Hammett sau felul în care sînt analizate formarea şi comportarea compuşilor alicicliclici implicînd factorul entalpie şi entropie.

Atrage atenţia capitolul care tratează selectivitatea şi specificitatea în care sînt clarificate şi noţiunile de stereospecificitate şi stereoselectivitate, confundate uneori chiar în tratate de dată recentă. Modul în care sînt prezentate metodele chiroptice de determinare a configuraţiei absolute sau felul în care se face analiza conformaţională a ciclohexanului confirmă cele afirmate.

Se remarcă atenţia ce se acordă utilizării cît mai corecte a termenilor: de exemplu configuraţie-conformaţie, reacţii asimetrice, torsiune—rotire, conformaţia bancă, entalpie liberă conformaţională, enantiomeria geometrică ş.a. În cazurile bine motivate se dă în paranteză echivalentul din limba engleză.

O altă latură pozitivă a lucrării o constituie exemplele variate şi judicios selectate pe care le oferă. Multe dintre ele vizează biochimia, care este în mare parte tributară stereochimiei, fie că este vorba de structură, fie de comportare „în vitro" sau „în vivo" a unor produşi naturali.

Unele dintre exemplele date sînt analizate detaliat, altele pentru care se indică doar rezultatul sînt propuse pentru a fi aprofundate cititorului.

În majoritatea cazurilor, ele vin să confirme regulile enunţate. Nu sînt însă omise nici excepţiile de la regula generală, cum ar fi cea care vizează echilibrul conformaţional la 5-fluor-1,3-dioxan. Urmărind şirul exemplelor, se întîlnesc contribuţii aduse de şcoala de chimie din Cluj-Napoca: Obţinerea unui spiran optic activ cu o activitate optică foarte bună pentru o sinteză asimetrică, dehidroclorurarea hexaclorciclohexanului la care nu răspunde izomerul ß, acetalizarea mioinozitolului cu *o*-nitrobenzaldehidă, obţinerea şi analiza prin RMN a unor 1,3- dioxani substituiţi ş.a. Autorii menţionează, atunci cînd este cazul, diferitele moduri de a reda structura şi fac apel la cel care poate fi mai eficient valorificat în scopul înţelegerii problemei puse în discuţie. Formulele folosite pentru ciclohexan sau ciclopentan confirmă acest lucru.

Lucrarea este foarte îngrijit redactată. Terminologia corespunde pe deplin cerinţelor actuale remarcîndu-se prin folosirea unui limbaj adecvat şi exprimare concisă. Competenţa autorilor şi-a lăsat amprenta asupra lucrării care poate fi considerată o realizare din cele mai reuşite.

Cartea se adresează unui larg cerc de cititori care doresc să-şi desăvîrşească cunoştinţele în domeniul structurii compuşilor organici care caută să rezolve probleme puse de cercetarea fundamentală sau aplicativă.

V. FĂRCĂŞAN

ADRIAN CUTCUTACHE

Limbaj orientat pe problema simulării funcționării instalațiilor chimice

C.Z.: 66.02: 681.3

În lucrare, se prezintă domeniul de aplicare, structura și modul de lucru al unui limbaj orientat pe problema simulării. Acest limbaj este utilizat pentru prelucrări speciale ale datelor, în cadrul unui sistem de programe de simulare. Două programe aplicative exemplifică posibilitățile și avantajele pe care le oferă limbajul respectiv, pentru simularea funcționării în regim staționar a proceselor tehnologice chimice.*

The problems concerning the application area, the structure and the working procedure of the simulation problem oriented language is presented. This language is used by a process simulation program for special data manipulation. The capabilities and facilities of this language for steadystate simulation of chemical processes is illustrated by two application programs.

В работе представлены область применения, структура и способ работы языка, направленного на проблему симулирования. Этот язык применяется при специальной обработке данных в рамках системы программирования симулирования. Две прикладных программы показывают возможности и преимущества данного языка для симулирования работы в стационарном режиме химических технологических процессов.

În ultimii ani, s-a extins utilizarea, în industria chimică, a sistemelor de programe care execută simularea, pe calculator, a funcționării în regim staționar a proceselor și operațiilor unitare, precum și a proceselor tehnologice complexe.

Astfel, SIPT** un sistem de programe de simulare, secvențial-modular, implementat la Centrul de Calcul al Industriei Chimice, a devenit un instrument eficient pentru calcule de bilanțuri de materiale, studii privind comportarea instalațiilor la diverse regimuri de lucru și execuții de analize energetice ale instalațiilor [5].

Literatura de specialitate [2], precum și experiența acumulată din aplicațiile executate cu sistemul SIPT au dovedit că prin folosirea unui limbaj orientat pe problema simulării se extind posibilitățile de utilizare a sistemelor de programe de simulare, facilitînd, totodată, exploatarea lor de către specialiști fără o pregătire deosebită în domeniul tehnicii de calcul electronic.

Simularea secvențial-modulară; module de calcul

Simularea în regim staționar, pe sisteme de calcul electronic, a unei instalații a impus ca schema tehnologică a procesului să fie privită ca un graf [1—4]. Nodurile grafului, numite „Stadii", corespunzătoare elementelor componente ale schemei tehnologice, reprezintă modelele matematice ale fenomenelor fizico-chimice care produc modificări calitative și cantitative ale fluxurilor de materiale, precum și în bilanțurile de masă și energetice.

Arcele grafului, numite „Fluxuri", sînt compuse din ansamblul informațiilor care descriu fizic (prin presiune, temperatură, debite, compoziții), energetic (prin entalpie) și economic (prin preț unitar) fluxurile reale de materiale.

În cadrul sistemelor de programe de simulare, stadiile sînt reprezentate prin programe (numite în SIPT „module de calcul") concepute conform modelelor matematice corespunzătoare.

Modulele de calcul, pe baza unor informații care descriu funcțional și constructiv elementul real al schemei tehnologice pe care îl reprezintă, precum și prin apelarea unor subrutine de calcul al proprietăților

* După termenul „problem oriented language", care definește un limbaj de programare destinat rezolvării problemelor din anumite tipuri de aplicații de mari dimensiuni, legate de sisteme matematice, științifice, inginerești sau economice [6].

** SIPT — Simulator al Instalațiilor și Proceselor Tehnologice — un sistem de programe de simulare, conceput de autor [1] și realizat cu ajutorul unui colectiv din Centrul de Calcul al Industriei Chimice.

Ing. ADRIAN CUTCUTACHE, Centrul de Calcul al Industriei Chimice-București.

fizico-chimice, prelucrează informațiile fluxurilor de intrare, determinînd informațiile corespunzătoare fluxurilor de ieșire.

În plus, modulele de calcul furnizează o serie de informații care descriu comportarea funcțională a elementelor reale ale schemei tehnologice corespunzătoare stadiilor.

Sistemul de programe de simulare apelează succesiv modulele de calcul, în ordinea de succesiune a stadiilor, ordine care corespunde cu sensul în care se desfășoară procesul tehnologic, de-a lungul schemei tehnologice.

Performanțele unui sistem de programe de simulare sînt determinate de existența unor module de calcul adecvate pentru fiecare stadiu și a unor programe corespunzătoare pentru evaluarea proprietăților fizico-chimice ale componenților puri și ale amestecurilor.

Utilitatea limbajelor orientate pe problema simulării

Soluția clasică adoptată, în general, în toate sistemele de programe de simulare [3, 4] este aceea de a se crea module de calcul cu funcții predefinite, fiecare corespunzînd unui singur tip de proces sau operație unitară. Această modalitate de lucru este cea mai bună atunci cînd stadiile au la bază modele matematice sofisticate, riguroase, ale unor procese.

Există, însă, numeroase situații cînd este necesar să se simuleze procese fizico-chimice simple sau care nu se încadrează în tiparul unor module de calcul existente.

Ca exemple sînt stadiile pentru distribuția unui flux în mai multe fluxuri cu aceleași caracteristici, amestecarea fizică a mai multor fluxuri, separarea fazelor lichidă și gazoasă ale unui flux ș.a.m.d.

Tot astfel, în majoritatea aplicațiilor sînt necesare stadii, fără un corespondent fizic, care să descrie corelări reale de parametri, comportarea unor aparate de reglare, legături mecanice dintre utilaje etc., specifice fiecărui proces tehnologic. Pentru astfel de cazuri, soluția folosirii unor module de calcul, cu funcții predefinite, devine greoaie, generînd dificultăți utilizatorilor, deoarece pentru orice modul nou este necesar să se elaboreze programe într-un limbaj evoluat — FORTRAN — și trebuie să se cunoască: structura sistemului de programe, modul de gestionare a informațiilor de către acesta, listele interne ale sistemului, modul de lucru a unor subrutine etc.

O rezolvare facilă a problemelor de acest tip s-a obținut prin crearea unui limbaj orientat pe problema simulării, ușor accesibil, care să permită programarea, chiar de către utilizator, a unor operații cu informații caracteristice fluxurilor și stadiilor, respectiv elaborarea unor module de calcul noi, fără dificultățile enumerate anterior.

Un limbaj orientat pe problema simulării

Interpretarea și execuția programelor scrise într-un limbaj orientat pe problema simulării presupune existența unui microcalculator. În cazul sistemului SIPT, „microcalculatorul" a fost simulat printr-un modul de calcul denumit PROGRAM.

S-a adoptat soluția ca acest „microcalculator" să lucreze și să poată fi programat după principiile care stau la baza microcalculatoarelor programabile „de buzunar" de tip Hewlett-Packard, Texas Instruments etc.

Modulul de calcul (sau „microcalculatorul") PROGRAM folosește 50 „registre de date" (numerotate de la 1 la 50) pentru memorarea unor mărimi numerice sau alfanumerice, precum și 10 „registre de flux" (numerotate de la 51 la 60), fiecare cu capacitatea de a memora toate informațiile caracteristice unui flux.

Pentru a putea fi programat, microcalculatorul PROGRAM dispune de un limbaj orientat pe problema simulării, denumit LOPS. Fiecare instrucțiune componentă (tabelul 1) a limbajului definește o singură operație care, în general, are loc între un „registru de lucru" (registru de date sau registru de flux) și un operand (una sau mai multe informații ale unui flux, o informație caracteristică unui stadiu, un registru sau o constantă).

Limbajul LOPS asigură execuția celor patru operații aritmetice, a unor funcții (logaritm, exponențială, radical etc.), a unor salturi condiționate sau necondiționate, în cadrul secvenței de instrucțiuni, trans-

CODUL INSTRUCȚIUNII	REGISTRUL DE LUCRU SAU MARCAJUL	TIP OPERAND	OPERAND	
TABELUL 1	REGISTRU DE DATE (NUMEROTAT DE LA 1 LA 50)	TABELUL 2	NUME FLUX SAU REGISTRU DE FLUX	CODUL INFORMAȚIEI DE FLUX TABEL 3
			NUME STADIU	IDENTIFICATORUL NUMERIC AL INFORMAȚIEI DE STADIU
	REGISTRU DE FLUX (NUMEROTAT DE LA 51 LA 60)		REGISTRU DE DATE	
			CONSTANTA NUMERICĂ SAU ALFA — NUMERICĂ	TEXT — COMENTARIU

obs.: Fiecare linie din tabel reprezintă o alternativă de utilizare a parametrilor instrucțiunii.

Fig. 1. Structura generală a unei instrucțiuni—LOPS—

Tabelul 1

LISTA INSTRUCȚIUNILOR LIMBAJULUI — LOPS —

Nr. crt.	Codul instrucțiunii	Operația executată
1	AD	*adună* operandul sau conținutul acestuia la conținutul registrului de lucru; rezultatul se depune în registrul de lucru
2	SB	*scade*, idem ca la adunare
3	MP	*înmulțește*, idem ca la adunare
4	DV	*împarte*, idem ca la adunare
5	ST	*memorează* în operand conținutul registrului de lucru
6	LD	*încarcă* în registrul de lucru operandul sau conținutul acestuia
7	SKIP	*salt* necondiționat la o instrucțiune, identificată printr-un marcaj numeric
8	SZ	*salt* la o instrucțiune, identificată printr-un marcaj numeric, executat cu condiția ca operandul sau conținutul acestuia să fie zero
9	SNZ	idem, la condiție: negal cu zero
10	SGZ	idem, la condiție: mai mare ca zero
11	SGEZ	idem, la condiție: mai mare sau egal cu zero
12	SZL	idem, la condiție: mai mic decît zero
13	SLEZ	idem, la condiție: mai mic sau egal cu zero
14	EXP	*exponențială*, exponentul lui „e" este operandul sau conținutul acestuia; rezultatul se depune în registrul de lucru
15	LN	*logaritm natural* din operand sau conținutul acestuia; rezultatul se depune în registrul de lucru
16	LOG	*logaritm zecimal* din operand sau conținutul acestuia; rezultatul se depune în registrul de lucru
17	SORT	*rădăcină pătrată* din operand sau conținutul acestuia; rezultatul se depune în registrul de lucru
18	REX	*ridicare la o putere* a conținutului registrului de lucru, exponentul este operandul sau conținutul acestuia; rezultatul se depune în registrul de lucru
19	EX 10	*exponențiala lui 10*, exponentul este operandul sau conținutul acestuia; rezultatul se depune în registrul de lucru
20	CHS	*schimbă semnul* conținutului registrului de lucru cînd acesta este un registru de date
21	PRNT	*tipărește* operandul sau conținutul acestuia
22	NOP	*instrucțiune vidă*, nu se execută dar rezervă spațiu într-un program
23	STOP	*oprește* execuția programului
24	ENDP	*încheierea* programului

feruri de informații între registrele de lucru și operanzi precum și tipăriri imediate ale rezultatelor.

În cadrul limbajului LOPS, instrucțiunea de memorare (cu codul ST) oferă posibilități de calcul suplimentare atunci cînd operandul este un flux. Această instrucțiune este executată de „microcalculatorul" PROGRAM, conform unui algoritm special, fiind posibil, ca pentru fluxul care constituie operandul, să se calculeze următoarele:

— temperatura funcție de entalpie, presiune și compoziție;

— entalpia funcție de temperatură, presiune și compoziție;

— fracțiunea lichidă molară funcție de temperatură, presiune și compoziție;

— compoziția fazelor lichide și de vapori ale unui flux bifazic;

— temperatura ca punct de fierbere sau punct de rouă pentru o presiune și o compoziție dată.

O instrucțiune a limbajului LOPS (fig. 1) este compusă din patru părți, și anume:

1. „Codul instrucțiunii" care indică în mod univoc tipul operației pe care o execută instrucțiunea (tabelul 1).

2. „Registrul de lucru" (un registru de date sau de flux), unde se obțin întotdeauna rezultatele calculelor executate de instrucțiunile aritmetice sau

„Marcajul" — un număr prin care se identifică pasul de program la care se transferă controlul execuției programului de către instrucțiunile de salt.

3. „Tipul operandului" — folosit la identificarea operandului (tabelul 2).

Tabelul 2

Nr. crt.	Tipul operandului	Semnficația
1	STRM	flux
2	STD 1	stadiu
3	STD 2	
4	REG	registru de date sau de flux
5	NCT	constantă numerică
6	ACT	constantă alfanumerică

4. „Operandul" — alcătuit din doi parametri și care definește:

— valoarea sau locul unde se află una din cele două informații cu care se execută calculele de către instrucțiunile aritmetice și unele funcții (cealaltă informație se află în registrul de lucru);

— semnificația operandului în cazul instrucțiunilor de încărcare, memorare, tip funcție și de tipărire (tabelul 3).

Programele scrise în limbajul LOPS sînt prelucrate de un microcompilator, care, într-un singur pas de lucru, execută:

— translatarea instrucțiunilor, respectiv înlocuirea fiecărui parametru printr-un cod numeric;

Tabelul 3

NR. CRT.	CODUL INFORMAȚIEI DE FLUX	INFORMAȚIA DE FLUX
1	TEMP	temperatura
2	PRES	presiunea
3	ENTA	entalpia
4	FRLI	fracțiunea lichidă molară
5	FLOW	debit total
6	COFLOW	debite pe componenți
7	COMPOZ	compoziții
8	ALLSTR	toate informațiile de flux
9	Cod component	în sistemul SIPT componenții sînt identificați prin coduri alfanumerice

— validarea sintactică și semantică a instrucțiunilor;

— calculul valorilor marcajelor ca număr de ordine a pașilor de program;

— transferul instrucțiunilor translatate către modulul de calcul „program".

În timpul execuției propriu-zise a simulării se apelează modulele de calcul „program" care execută instrucțiunile în secvența de programare specificată, funcție și de salturile condiționate sau necondiționate.

Cele 50 registre de date și 10 registre de flux pot fi utilizate în comun, de-a lungul simulării, de mai multe programe, respectiv de mai multe module de calcul „program".

Exemple de utilizare a limbajului

În scopul descrierii modului de lucru, a facilităților și avantajelor limbajului LOPS se prezintă, în cele ce urmează, două exemple. Primul se referă la un stadiu (fig. 2 a) care execută amestecul a trei fluxuri

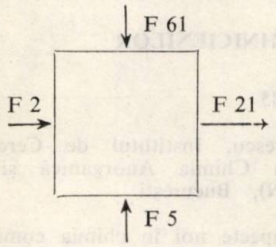


Fig 2 a

(notate F2, F5, F61) cu caracteristici (presiune, temperatură, compoziții) diferite, fără a se produce reacții chimice. Stadiul trebuie să calculeze bilanțul de materiale și termic și să inițializeze informațiile fluxului de ieșire (F 21). Programul scris în limbajul LOPS care execută aceste operații este prezentat în figura 3.

În program, registrul de flux 51 este întrebuințat pentru memorarea informațiilor calculate, care caracterizează fluxul de ieșire F21, iar registrul de date nr. 1 s-a folosit pentru memorarea unor rezultate intermediare.

Pentru bilanțurile termic și de masă s-au folosit relațiile:

$$DF21 = DF2 + DF5 + DF61 \quad (1)$$

$$DF21(J) = DF2(J) + DF5(J) + DF61(J) \quad (2)$$

$$HF21 = \frac{HF2 \times DF2 + HF5 \times DF5 + HF61 \times DF\,61}{DF21} \quad (3)$$

$$PF21 = \frac{PF2 \times DF2 + PF5 \times DF5 + PF61 \times DF61}{DF21} \quad (4)$$

unde:

DF21, DF2, DF5, DF61 sînt debitele totale ale fluxurilor F21, F2, F5, F61, kmoli/h ;

DF21(J), DF2(J), DF5(J) — debitele componentului (J)

DF61(J) din fluxurile F21, F2, F5, F61, kmoli/h

HF21, HF2, HF5, HF61 — entalpiile fluxurilor F21, F2, F5, F61, kcal/kmol

PF21, PF2, PF5, PF61 — presiunile fluxurilor F21, F2, F5, F61, ata.

Sumele din relațiile (1) și (2) se calculează prin instrucțiunile de pe liniile 6, 7 și 8, relația (3) se calculează prin instrucțiunile de pe liniile 12—22, iar relația (4) este evaluată de grupul de instrucțiuni de pe liniile 24—34.

Temperatura fluxului F21 se determină automat pe baza entalpiei și compoziției obținute din bilanțul termic și de masă. În acest scop, în registrul 51, pe poziția temperatură, s-a introdus constanta 654321 (linia 23), care, ulterior, comandă calculul temperaturii odată cu execuția instrucțiunii de memorare de pe linia 35.

Instrucțiunea de salt de pe linia 9 transferă execuția programului la pasul de program identificat prin marcajul 14 (linia 12), dacă debitul total calculat cu relația (1) este strict mai mare decît zero. În caz contrar, fiind o eroare, se execută instrucțiunile de pe liniile 10 și 11, prima tipărind mesajul de semnalare a erorii:

* DEBT NUL

iar a doua (STOP), întrerupînd derularea simulării.

Informațiile care caracterizează fluxurile F21 se tipăresc de către instrucțiunea cu codul PRNT de pe linia 36.

Pe liniile 4 și 5 se află macroinstrucțiunile sistemului SIPT [1], necesare pentru apelarea modulului de calcul PROGRAM.

Prima macroinstrucțiune (codul MODULE) precizează numele de identificare a stadiului (U1), numele modulului de calcul (PROGRAM), numărul și numele fluxurilor de intrare, respectiv ieșire (F2, F5, F61, F21).

A doua macroinstrucțiune (PARAME) conține, de asemenea, numele de identificare a stadiului, poate modifica metodele de calcul al proprietăților fizico-chimice și permite comanda tipăririi instrucțiunilor translatate în timpul execuției programului.

Un alt exemplu (fig. 2, b și fig. 3) reprezintă un

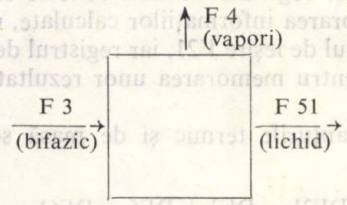


Fig. 2 b

```
 4  MODULE  U1 PROGRAM 3 1  F2  F5 F61 F21
 5  PARAME  U1      * 1
 6          LD     51 STRM F2      COFLOW
 7          AD     51 STRM F5      COFLOW
 8          AD     51 STRM F61     COFLOW
 9          SGZ    14 REG  51      FLOW
10          PRNT      ACT  DEBT NUL
11          STOP
12       14 LD      1 STRM F61     ENTA
13          MP      1 STRM F61     FLOW
14          LD     51 REG  1       ENTA
15          LD      1 STRM F2      ENTA
16          MP      1 STRM F2      FLOW
17          AD     51 REG  1       ENTA
18          LD      1 STRM F5      ENTA
19          MP      1 STRM F5      FLOW
20          AD      1 REG  51      ENTA
21          DV      1 REG  51      FLOW
22          ST      1 REG  51      ENTA
23          LD     51 NCT  654321  TEMP
24          LD      1 STRM F2      PRES
25          MP      1 STRM F2      FLOW
26          LD     51 REG  1       PRES
27          LD      1 STRM F5      PRES
28          MP      1 STRM F5      FLOW
29          AD     51 REG  1       PRES
30          LD      1 STRM F61     PRES
31          MP      1 STRM F61     FLOW
32          AD      1 REG  51      PRES
33          DV      1 REG  51      FLOW
34          LD     51 REG  1       PRES
35          ST     51 STRM F21     ALLSTR
36          PRNT      STRM F21     ALLSTR
37          ENDP
38  MODULE  U3 PROGRAM 1 2 F3 F51 F4 U4 ALL
39  PARAME  U3  * 1
40          LD     52 STRM F3      ALLSTR
41          LD     52 NCT  3       FRLI
42          ST     52 STRM F4      ALLSTR
43          LD     52 NCT  —3      FRLI
44          ST     52 STRM F51     ALLSTR
45          ENDP
```

Fig. 3

stadiu care execută separarea în două fluxuri (F4 și F51) a fazelor lichidă și gazoasă dintr-un flux bifazic (F3). Constantele —3 și respectiv 3, încărcate în registrul de flux 52 pe poziția fracțiunii lichide molare, interpretate de instrucțiunile de memorare de pe liniile 42 și 44, determină calculul fracțiunii lichide molare și al compozițiilor celor două faze.

Concluzii

Utilizarea unor limbaje orientate pe problema simulării conduce la creșterea posibilităților de exploatare a sistemelor de programe de simulare, permițînd utilizatorilor să „construiască" noi module de calcul, specifice aplicațiilor, fără a fi necesare noțiuni speciale de programare sau cunoștințe privind structura și modul de lucru al sistemului de programe de simulare.

Limbajul LOPS și, implicit, modulul de calcul PROGRAM face posibilă programarea operațiilor de prelucrare a informațiilor într-un mod mai simplu și mai condensat decît în cazul elaborării, în limbaj FORTRAN, a modulelor de calcul. Astfel, programul prezentat în primul exemplu, alcătuit de 32 instrucțiuni, corespunde la un modul de calcul clasic avînd 64 instrucțiuni FORTRAN, printre care și apelări de subrutine pentru calculul proprietăților fizico-chimice. În al doilea exemplu, cu 6 instrucțiuni scrise în limbajul LOPS, s-a înlocuit un modul de calcul format de 62 instrucțiuni FORTRAN.

Bibliografie

1. CUTCUTACHE, A., Rev. Chim., (București), **29**, nr. 1978, p. 656
2. RUSSELL, R. A., Computers and Chemical Engineering, **4**, 1980, p. 167
3. * * * Program SSI/100. Process Simulator, User's Manual Simulation, Sciences Inc. California
4. SEADER, J. D., SEIDER, W. D., PAULS, A. C., FLOWTRAN, Simulation — An Introduction, 1974
5. CUTCUTACHE, A., Rev. Chim. (București), **33**, nr. 1982, p. 634
CHANDOR, A., GRAHAM, J., WILLIAMSON, R., „The Penguni
6. Dictionary of Computers", Penguin Books, 1978, p. 320

Intrat în redacție: 24. V. 1984

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR
COMISIA DE CHIMIE ANALITICĂ
Programul de conferințe pe semestrul I, 1985

30 ianuarie 1985: „Automatizarea și robotizarea în chimia analitică"
E. Cordoș, Universitatea Babeș Bolyai, Cluj-Napoca

27 februarie 1985: „Analiza materialelor de înaltă puritate"
D. Todor, Institutul de Cercetări și Proiectări Materiale Semiconductoare și Pure, București

27 martie 1985: „Senzori pentru gaze"
L. Kékedy, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

24 aprilie 1985: „Spectrometria de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv"
Pompilia Dumitrescu, Institutul de Cercetare și Proiectare pentru Chimia Anorganică și Metale Neferoase (IAMN), București

29 mai 1985: „Aspecte noi în chimia combinațiilor complexe. Domenii de aplicații"
Elena Cristurean, Institutul Național de Chimie, București

26 iunie 1985: „Mecanismul descărcării catalitice a hidrogenului și ionilor metalici"
A. Călușaru, ICECHIM, București

Conferințele vor avea loc în sala CNIT din Calea Victoriei Nr. 118 la orele 14.

ȘTEFAN UNGUREANU

Diagnosticarea tehnică a unui reactor chimic prin analiza sensibilității inverse

C.Z.:66.023.23:681.3

Dată fiind traiectoria în timp a abaterii stării unui sistem dinamic, se determină valorile perturbațiilor parametrilor și stării inițiale care, prin acțiune simultană, provoacă această abatere. Se rezolvă, astfel, problema sensibilității inverse realizînd diagnosticarea tehnică a sistemului. Algoritmul propus este aplicat la diagnosticarea tehnică a unui reactor chimic.

Due to the path in time of the deviation of the state of a dynamic system, the values of the parameters perturbations and of the initial state are determined, which induce this deviation by simultaneous action. Thus, the problem of the inverse sensibility is solved, achieving the technical diagnosting of the system. The algorithm suggested is applied to the technical diagnostic of a chemical reactor.

Имея в виду временную зависимость отклонения состояния заданной динамической системы определяются значения пертурбаций параметров и начального состояния которые своим одновременным действием вызывают это отклонение. Предложенный алгоритм применяется при техническом диагнозе химического реактора.

Fie modelul matematic al unui sistem dinamic reprezentat prin ecuația vectorială de stare:

$$\dot{\overline{x}}(t) = \overline{f}(\overline{x}(t), \overline{p}, \overline{u}, t) \tag{1}$$

cu condiția inițială:

$$\overline{x}(t_0) = \overline{x_0} \tag{2}$$

unde

$\overline{x}(t)$ este vectorul de stare, cu „n" elemente;

$\overline{p}$ — vectorul parametrilor, cu „m" elemente;

$\overline{u}$ — vectorul mărimilor de comandă, cu „l" elemente;

$\overline{f}$ — vectorul funcțiilor f, continue și satisfăcînd condiția lui Lipschitz, cu „n" elemente;

t — timpul.

Pentru valori nominale neperturbate ale stării inițiale, $\overline{x_0}$, ale parametrilor, $\overline{p}$, și ale comenzii, $\overline{u}$, soluția ecuației vectoriale (1) este $\overline{x}(\overline{x_0}, \overline{p}, \overline{u}, t) \equiv \overline{x}(t)$.

Dacă $\overline{x_0}$ se modifică la $\overline{x_0} + \overline{\Delta x_0}$, iar, la momentul $t = t_0$, $\overline{p}$ și $\overline{u}$ se modifică la $\overline{p} + \overline{\Delta p}$ și, respectiv, $\overline{u} + \overline{\Delta u}$, traiectoria stării sistemului devine $\overline{x}(\overline{x_0} + \overline{\Delta x_0}, \overline{p} + \overline{\Delta p}, \overline{u} + \overline{\Delta u}, t)$.

Abaterea stării de la traiectoria neperturbată este definită ca:

$$\overline{\Delta x}(t) = \overline{x}(\overline{x_0} + \overline{\Delta x_0}, \overline{p} + \overline{\Delta p}, \overline{u} + \overline{\Delta u}, t) - \overline{x}(\overline{x_0}, \overline{p}, \overline{u}, t) \tag{3}$$

Analiza *sensibilității directe* a unui sistem dinamic rezolvă problema determinării influenței modificărilor stării inițiale, ale parametrilor și ale comenzilor asupra stării sistemului în timp, considerînd cunoscute aceste modificări:

$$\overline{\Delta x}(t) = \overline{\varphi}(\overline{\Delta x_0}, \overline{\Delta p}, \overline{\Delta u}, t) \tag{4}$$

Pentru valori mici ale variațiilor $\overline{\Delta x_0}$, $\overline{\Delta p}$, $\overline{\Delta u}$, se definesc [1] matricele funcțiilor de sensibilitate:

Conf. dr. ing. ȘTEFAN UNGUREANU, Institutul Politehnic-Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

— matricea funcţiilor de sensibilitate în raport cu starea iniţială:

$$\overline{\overline{S}}^{x}_{x_0}(t,\ t_0) = \left[\lim_{\Delta x_{j,0} \to 0} \frac{x_i(x_{1,0}, x_{2,0}, \ldots, x_{j,0} + \Delta x_{j,0}, \ldots x_{n,0}, \bar{p}, \bar{u},\ t) - x_i(\bar{x}_0, \bar{p}, \bar{u},\ t)}{\Delta x_{j,0}}\right] = \left[\frac{\partial x_i}{\partial x_{j,0}}\right], \quad (5)$$

$$i = 1, 2, \ldots, n$$
$$j = 1, 2, \ldots, n$$

— matricea funcţiilor de sensibilitate parametrică:

$$\overline{\overline{S}}^{x}_{p}(t) = \left[\lim_{\Delta p_j \to 0} \frac{x_i(\bar{x}_0, p_1, p_2, \ldots, p_j + \Delta p_j, \ldots, p_m, \bar{u},\ t) - x_i(\bar{x}_0, \bar{p}, \bar{u},\ t)}{\Delta p_j}\right] = \left[\frac{\partial x_i}{\partial p_j}\right], \quad (6)$$

$$i = 1, 2, \ldots, n$$
$$j = 1, 2, \ldots, m$$

— matricea funcţiilor de sensibilitate în raport cu mărimile de comandă:

$$\overline{\overline{S}}^{x}_{u}(t) = \left[\lim_{\Delta u_j \to 0} \frac{x_i(\bar{x}_0, \bar{p}, u_1, u_2, \ldots, u_j + \Delta u_j, \ldots, u_l,\ t) - x_i(\bar{x}_0, \bar{p}, \bar{u},\ t)}{\Delta u_j}\right] = \left[\frac{\partial x_i}{\partial u_j}\right], \quad (7)$$

$$i = 1, 2, \ldots, n$$
$$j = 1, 2, \ldots, l$$

— calculate ca soluţii ale ecuaţiilor matriceale de sensibilitate:

$$\dot{\overline{\overline{S}}}^{x}_{x_0}(t,\ t_0) = \overline{\overline{F}}_x(\bar{x}(t), \bar{p}, \bar{u},\ t) \cdot \overline{\overline{S}}^{x}_{x_0}(t,\ t_0) \quad (8)$$

cu condiţia iniţială:

$$\overline{\overline{S}}^{x}_{x_0}(t_0,\ t_0) = \overline{\overline{1}},$$

$$\dot{\overline{\overline{S}}}^{x}_{p}(t) = \overline{\overline{F}}_x(\bar{x}(t), \bar{p}, \bar{u},\ t) \cdot \overline{\overline{S}}^{x}_{p}(t) + \overline{\overline{F}}_p(\bar{x}(t), \bar{p}, \bar{u},\ t) \quad (9)$$

cu condiţia iniţială:

$$\overline{\overline{S}}^{x}_{p}(t_0) = \overline{\overline{0}}$$

şi, respectiv:

$$\dot{\overline{\overline{S}}}^{x}_{u}(t) = \overline{\overline{F}}_x(\bar{x}(t), \bar{p}, \bar{u},\ t) \cdot \overline{\overline{S}}^{x}_{u}(t) + \overline{\overline{F}}_u(\bar{x}(t), \bar{p}, \bar{u},\ t) \quad (10)$$

cu condiţia iniţială:

$$\overline{\overline{S}}^{x}_{u}(t_0) = 0$$

Aceste funcţii de sensibilitate permit corelarea directă a abaterii stării în timp, $\overline{\Delta x}(t)$, cu modificările stării iniţiale, $\overline{\Delta x_0}$, ale parametrilor, $\overline{\Delta p}$, sau ale comenzii, $\overline{\Delta u}$, în întregul domeniu de variaţie a acestora:

$$\overline{\Delta_{x_0} x}(t) = \overline{\overline{S}}^{x}_{x_0}(t,\ t_0) \cdot \overline{\Delta x_0}$$

$$\overline{\Delta_p x}(t) = \overline{\overline{S}}^{x}_{p}(t) \cdot \overline{\Delta p} \quad (11)$$

$$\overline{\Delta_u x}(t) = \overline{\overline{S}}^{x}_{u}(t) \cdot \overline{\Delta u}$$

unde $\overline{\Delta_{x_0^x}}$, $\overline{\Delta_p x}$ $\overline{\Delta_u x}$ sînt, respectiv, abaterea stării cauzată de modificarea stării iniţiale, de modificarea parametrilor şi de variaţia comenzii; influenţa conjugată a tuturor acestor modificări este dată de relaţia:

$$\overline{\Delta x}(t) = \overline{\Delta^{x}_{x_0}}(t) + \overline{\Delta_p x}(t) + \overline{\Delta_u x}(t) \quad (12)$$

Problema sensibilităţii directe este astfel satisfăcător soluţionată prin calcularea matricelor funcţiilor de sensibilitate ale sistemului dinamic considerat.

Problema *sensibilităţii inverse* se pune astfel: „fiind cunoscută abaterea în timp, $\overline{\Delta x}(t)$, $t \in [t_0, t_f]$, a vectorului de stare al sistemului dinamic real, să se determine vectorii variaţiilor stării iniţiale, $\overline{\Delta x_0}$, ale parametrilor, $\overline{\Delta p}$, şi ale comenzii, $\overline{\Delta u}$, care provoacă, prin acţiune simultană, această abatere".

Formal, această problemă constă în soluţionarea sistemului de ecuaţii:

$$\overline{\Delta q} = \overline{\varphi}^{-1}(\overline{\Delta x}(t)), \qquad t \in [t_0, t_f] \quad (13)$$

în care, prin $\overline{\Delta q}$ se notează vectorul ale cărui elemente sînt componentele vectorului $\overline{\Delta x_0}$, $\overline{\Delta p}$ şi $\overline{\Delta u}$ şi are $k = n + m + l$ elemente:

$$\overline{\Delta q} = \begin{bmatrix} \Delta x_{1,0} \\ \Delta x_{2,0} \\ \vdots \\ \Delta x_{n,0} \\ \Delta p_1 \\ \Delta p_2 \\ \vdots \\ \Delta p_m \\ \Delta u_1 \\ \Delta u_2 \\ \vdots \\ \Delta u_l \end{bmatrix} \quad (14)$$

Abaterea vectorului de stare al sistemului real, $\widetilde{\Delta x}(t)$, $t \in [t_0, t_f]$, definit prin relația:

$$\widetilde{\Delta x}(t) = \tilde{x}(\bar{q} + \overline{\Delta q}, t) - \bar{x}(\bar{q}, t) \quad (15)$$

este determinată conform schemei-bloc din figura 1 [2].

Rezolvarea problemei sensibilității inverse poate avea o deosebită importanță pentru exploatarea și conducerea sistemelor industriale. Studiul unui sistem dinamic prin analiza sensibilității inverse permite estimarea cauzelor care determină funcționarea defectuoasă a sistemului, constituind așa-numita *„diagnosticare tehnică"* a acestuia. Realizarea analizei în timp real, cu ajutorul dispozitivelor de calcul, dă informații prețioase pentru conducerea operativă a procesului industrial. De asemenea, această analiză are aplicații interesante în sfera identificării sistemelor.

Problema sensibilității inverse a fost enunțată, fără a fi tratată decît foarte pe scurt, pentru prima oară, de către T o m o v i c [2] și a fost apoi reluată de G o r o d e t k i [3]. În ambele lucrări sînt abordate numai unele aspecte teoretice ale soluționării acestei probleme, fără concretizarea și verificarea lor prin aplicații la sisteme dinamice reale.

În această lucrare se prezintă, sintetic, unul dintre algoritmii posibili de soluționare a problemei sensibilității inverse [3], verificat apoi prin aplicarea lui la diagnosticarea tehnică a unui sistem dinamic din industria chimică — un reactor catalitic multitubular pentru procese puternic exoterme.

1. Soluționarea problemei sensibilității inverse

Soluționarea sistemului de ecuații (13) nu constă într-o simplă inversiune a funcției vectoriale $\overline{\varphi}(\widetilde{\Delta x}(t))$, deoarece numărul de elemente ale vectorului $\widetilde{\Delta q}$ nu coincide, decît întîmplător, cu numărul elementelor vectorului $\widetilde{\Delta x}(t)$, adică cu numărul de funcții componente ale vectorului $\overline{\varphi}$.

Pentru a depăși această dificultate, problema pusă de ecuația (13) este transformată într-o problemă de minimizare a criteriului scalar [3]:

$$J = \| \widetilde{\Delta x}(t) - \overline{\Delta x}(t) \|^2 \quad (16)$$

care exprimă gradul de apropiere a variațiilor stării modelului liniarizat, obținute pe calculator pentru valorile $\overline{\Delta q}$:

$$\overline{\Delta x}(t) = \overline{\overline{S}}^x(t) \cdot \overline{\Delta q} \quad (17)$$

de variațiile stării sistemului dinamic real, perturbat, față de modelul său matematic neperturbat, $\widetilde{\Delta x}$, obținute prin schema din figura 1. Aici, $\overline{\overline{S}}^x(t)$ este matricea generală a funcțiilor de sensibilitate a stării în raport cu starea inițială, cu parametrii și cu comenzile, obținută prin juxtapunerea matricelor $\overline{\overline{S}}^x_{x_0}$, $\overline{\overline{S}}^x_p$,

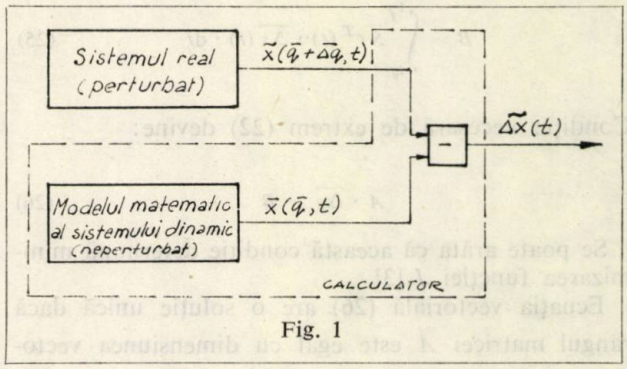


Fig. 1

$\overline{\overline{S}}^x_u$ și având dimensiunile $n \times (n + m + l)$:

$$\overline{\overline{S}}^x(t) = \begin{bmatrix} S^{x_1}_{x_{1,0}} \dots S^{x_1}_{x_{n,0}} & S^{x_1}_{p_1} \dots S^{x_1}_{p_m} & S^{x_1}_{u_1} \dots S^{x_1}_{u_l} \\ S^{x_2}_{x_{1,0}} \dots S^{x_2}_{x_{n,9}} & S^{x_2}_{p_1} \dots S^{x_2}_{p_m} & S^{x_2}_{u_1} \dots S^{x_2}_{u_l} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \\ S^{x_n}_{x_{1,0}} \dots S^{x_n}_{x_{n,0}} & S^{x_n}_{p_1} \dots S^{x_n}_{p_m} & S^{x_n}_{u_1} \dots S^{x_n}_{u_l} \end{bmatrix} \quad (18)$$

Notînd diferența:

$$\widetilde{\Delta x}(t) - \overline{\Delta x}(t) = \overline{\Delta}(t),$$

relația (16) se scrie:

$$J = \| \overline{\Delta(t)} \|^2 \quad (19)$$

în care $\| \overline{\Delta(t)} \|$ este norma vectorului $\overline{\Delta(t)}$, definită prin:

$$\| \overline{\Delta(t)} \| = \sqrt{(\overline{\Delta(t)}, \overline{\Delta(t)})} \quad (20)$$

$$(\overline{\Delta(t)}, \overline{\Delta(t)}) = \int_{t_0}^{t_f} \overline{\Delta}^T(t) \cdot \Delta(t) \cdot \mathrm{d}t \quad (21)$$

unde, prin indicele superior T se indică operația de transpunere.

Dezvoltînd relația (16), ținînd cont și de relațiile (17)—(21) și punînd condiția de extrem:

$$J^* = 0 \quad (22)$$

J^* reprezentînd diferențierea lui J în raport cu elementele vectorului $\overline{\Delta q}$, se obține ecuația:

$$\left[\int_{t_0}^{t_f} \overline{\overline{S}}^{x^T}(t) \cdot \overline{\overline{S}}^x(t) \cdot \mathrm{d}t \right] \overline{\Delta q} - \int_{t_0}^{t_f} \overline{\overline{S}}^{x^T}(t) \cdot \overline{\Delta x}(t) \cdot \mathrm{d}t = 0 \quad (23)$$

Se introduc notațiile:

$$\overline{\overline{A}} = \int_{t_0}^{t_f} \overline{\overline{S}}^{x^T}(t) \cdot \overline{\overline{S}}^x(t) \cdot \mathrm{d}t \quad (24)$$

$$B = \int_{t_0}^{t_f} S^{x^T}(t) \cdot \overline{\Delta x}(t) \cdot \mathrm{d}t \qquad (25)$$

Condiția necesară de extrem (22) devine:

$$\overline{A} \cdot \overline{\Delta q} = B \qquad (26)$$

Se poate arăta că această condiție determină minimizarea funcției J [3].

Ecuația vectorială (26) are o soluție unică dacă rangul matricei $\overline{A}$ este egal cu dimensiunea vectorului $\overline{\Delta q}$.

Notînd:

$$S_i^x = \begin{bmatrix} S_{q_i}^{x_1} \\ S_{q_i}^{x_2} \\ \vdots \\ S_{q_i}^{x_n} \end{bmatrix}, \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \ldots, k \\ k = n + m + l \end{matrix} \qquad (27)$$

matricea $\overline{A}$, pusă sub forma:

$$\overline{A} = \begin{bmatrix} (S_1^x, S_1^x) & (S_1^x, S_2^x) \ldots (S_1^x, S_k^x) \\ (S_2^x, S_1^x) & (S_2^x, S_2^x) \ldots (S_2^x, S_k^x) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ (S_k^x, S_1^x) & (S_k^x, S_2^x) \ldots (S_k^x, S_k^x) \end{bmatrix} k = n + m + \qquad (28)$$

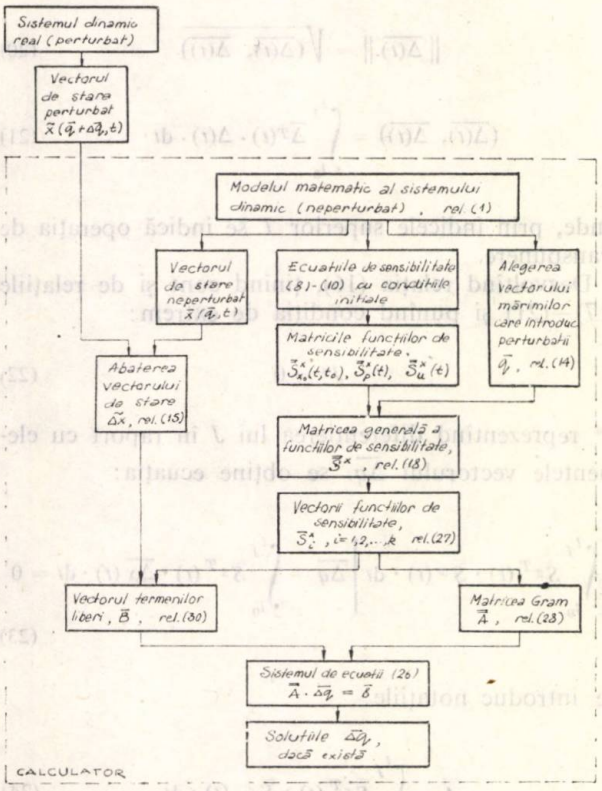


Fig. 2

este matricea Gram a sistemului de vectori $S_1^x(t)$, $S_2^x(t)$, ... $S_k^x(t)$, $t \in [t_0, t_f]$.

Matricea $\overline{A}$ este nedegenerată dacă determinantul ei este diferit de zero:

$$\det \overline{A} = G(\overline{S}_1^x, \overline{S}_2^x \ldots, \overline{S}_k^x) \neq 0 \qquad (29)$$

$G(\overline{S}_1^x, \overline{S}_2^x, \ldots, \overline{S}_k^x)$ fiind determinantul Gram al aceluiași sistem de vectori, $\overline{S}_i^x(t)$, $i = 1, 2, \ldots, k$, $t \in [t_0, t_f]$.

Astfel, pentru ca problema sensibilității inverse (13) să aibă o soluție unică, trebuie ca vectorii funcțiilor de sensibilitate $\overline{S}_i^x(t)$, $i = 1, 2, \ldots, k$ să fie liniar independenți pe intervalul de timp considerat $t \in [t_0, t_f]$. Odată îndeplinită această condiție, evaluarea elementelor vectorului $\overline{\Delta q}$ care determină minimizarea funcției obiectiv J se realizează soluționînd sistemul de ecuații algebrice liniare (26), în care $\overline{A}$ este dat de relația (28), iar $\overline{B}$ este calculat astfel:

$$\overline{B} = \begin{bmatrix} (\overline{S}_1^x, \widetilde{\Delta x}) \\ (\overline{S}_2^x, \widetilde{\Delta x}) \\ \vdots \\ (\overline{S}_k^x, \widetilde{\Delta x}) \end{bmatrix} \qquad (30)$$

În figura 2 se rezumă algoritmul analizei sensibilității inverse, ce a fost prezentat pentru a facilita aplicarea lui la diagnosticarea tehnică a unui sistem dinamic.

2. Modelul matematic al reactorului

Se aplică algoritmul analizei sensibilității inverse la diagnosticarea tehnică a unui reactor catalitic pentru hidrogenarea benzenului pentru care se dispune de un model matematic și, parțial, de analiza sensibilității directe [4].

Hidrogenarea benzenului în vederea obținerii ciclohexanului, intermediar în sinteza caprolactamei, se realizează printr-un proces catalitic solid — gaz, într-un reactor tip schimbător de căldură multitubular. Catalizatorul, pe bază de nichel pe suport de Al_2O_3 sau Cr_2O_3, pastilat sub formă de mici cilindri, este depus în interiorul țevilor; printre țevi circulă mediul de răcire.

Procesul de hidrogenare a benzenului se desfășoară conform reacției:

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightleftarrows C_6H_{12}$$

La elaborarea modelului matematic au fost luate în considerare următoarele ipoteze simplificatoare:

— reactorul funcționează în regim staționar;

— curgerea este de tip piston;

— ansamblul bifazic al stratului catalitic se manifestă ca un mediu continuu, cvasiomogen;

— se neglijează atît dispersia axială a componenților, cît și difuzivitatea radială efectivă.

Modelul matematic monodimensional al reactorului catalitic pentru hidrogenarea benzenului la ciclohexan este reprezentat de următorul sistem de ecuații [4, 5]:

$$\frac{dx_A}{dz} = \frac{0{,}785 \cdot k \cdot y_1 \cdot d^2}{F_t}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{G \cdot C_{p_a}} \left[k \cdot y_1 (-\Delta_R H) - \frac{4K}{d} (T - T_a) \right] \tag{31}$$

cu condițiile inițiale:

$$x_A(0) = x_{A_0}$$

$$T(0) = T_0 \tag{32}$$

Tabelul 1

VALORI NUMERICE UTILIZATE

Mărimea	Unitatea de măsură	Valoare
$\acute{e}$	—	−3,45
$\acute{e}'$	grd^{-1}	−2456,351
F_A	kmol/s	$6{,}88 \times 10^{-5}$
N	—	7
b	—	4,15
d	m	0,03
a_1	J/kmol·grad	$-36{,}2046 \times 10^{-3}$
b_1	J/kmol	484,681
c_1	J·grd/kmol	$-31{,}5587 \times 10^{-2}$
d_1	J·grd^2/kmol	$77{,}5992 \times 10^{-6}$
a_2	J/kmol·grd	$28{,}7962 \times 10^{3}$
b_2	J/kmol	$27{,}6243 \times 10^{-2}$
c_2	J·grd/kmol	$11{,}6357 \times 10^{-4}$
d_2	J·grd^2/kmol	0
a_3	J/kmol·grd	$-48{,}2588 \times 10^{3}$
b_3	J/kmol	584,505
c_3	J·grd/kmol	$-21{,}7730 \times 10^{-2}$
d_3	J·grd^2/kmol	0
a_4	J/kmol·grd	$26{,}3687 \times 10^{3}$
b_4	J/kmol	7,61342
c_4	J·grd/kmol	$-14{,}4400 \times 10^{-4}$
d_4	J·grd^2/kmol	0
a_5	J/kmol	$-18{,}1875 \times 10^{7}$
b_5	J·grd/kmol	$-98{,}4430 \times 10^{3}$
c_5	J·grd^2/kmol	49,4977
d_5	J·grd^3/kmol	$31{,}4512 \times 10^{-3}$
e_5	J·grd^4/kmol	$-19{,}3998 \times 10^{-6}$
M_1	kg/kmol	78,05
M_2	kg/kmol	2
M_3	kg/kmol	84,09
M_4	kg/kmol	28,02
d_p	m	0,005
T_a	K	406,06
T_o	K	393,16
xA_0	—	0
z_0	m	0
μ_1	kg/m.s	$110{,}7 \times 10^{-7}$
μ_2	kg/m.s	$113{,}9 \times 10^{-7}$
μ_3	kg/m.s	$100{,}76 \times 10^{-7}$
μ_4	kg/m.s	$191{,}6 \times 10^{-7}$
λ_r^0	kcal/m.h.grd	0,311

în care dependența constantei de viteză k de temperatură a fost considerată de forma:

$$k = 10^3 \exp\left(\acute{e} + \frac{\acute{e}'}{T}\right) \tag{33}$$

Pentru celelalte mărimi din sistemul de ecuații (31) au fost elaborate următoarele relații de calcul:

$$F_t = \frac{F_A}{N}$$

$$y_1 = \frac{x_A}{1 + 1{,}11 \cdot b - 3x_A} \qquad y_2 = \frac{b - 3x_A}{1 + 1{,}11 \cdot b - 3x_A}$$

$$y_3 = \frac{x_A}{1 + 1{,}11 \cdot b - 3x_A} \qquad y_4 = \frac{0{,}11\, b}{1 + 1{,}11 \cdot b - 3x_A}$$

$$c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3, \quad i = 1, 2, 3, 4$$

$$\Delta_R H = a_5 + b_5 T + c_5 T^2 + d_5 T^3 + e_5 T^4$$

$$C_{p_a} = \frac{\sum_1^4 y_i c_{p_i}}{\sum_1^4 y_i M_i} \qquad \mu_a = \frac{\sum_1^4 y_i M_i}{\sum_1^4 \frac{y_i M_i}{\mu_i}} \tag{34}$$

$$G = (99{,}427 + 6{,}4841 \cdot b) \frac{F_t}{d^2}$$

$$K = \frac{9{,}30112\, \lambda_r \alpha_w}{8\lambda_r + d\alpha_w}$$

$$\lambda_r = \lambda_r^0 + \frac{d_p G \cdot 10^{-2}}{4 + 184\,(d_p/d)^2} \frac{1}{\mu_a}$$

$$\alpha_w = \frac{8{,}4\, \lambda_r^0}{d^{1{,}33}} + 0{,}031152 \frac{d \cdot G}{\mu_a}$$

Pentru verificarea modelului matematic dat de ecuațiile (31), (33) și (34), au fost utilizate valorile numerice din tabelul 1; confruntarea cu rezultatele experimentale a confirmat validitatea acestuia.

3. Analiza sensibilității inverse a reactorului

Variabila independentă în modelul (31) este coordonata spațială z, care înlocuiește astfel timpul t din forma generală a modelului (1), ținînd cont de faptul că, în cazul reactorului chimic în regim staționar, cu parametri distribuiți axial, curgerea este de tip piston și, ca urmare, vîrsta unei particule de fluid poate fi corelată simplu, cu distanța parcursă de aceasta de la intrarea în reactor.

De asemenea, dacă variațiile vectorului de comandă u nu depind de timp, elementele acestui vector se tratează ca parametri și se înglobează în vectorul parametrilor p. Ecuația de stare (1) devine [5]:

$$\dot{\bar{x}}(z) = \bar{f}(\bar{x}(z), \bar{p}, t) \tag{35}$$

cu condiția inițială:

$$\bar{x}(z_0) = \bar{x}_0 \tag{36}$$

Variabilele de stare corespunzătoare aplicației luate în considerare sînt conversia benzenului la ciclohexan, x_A, și temperatura masei de reacție, T:

$$\bar{x}(z) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_A \\ T \end{bmatrix} \tag{37}$$

Parametrii de exploatare luați în considerare la diagnosticarea tehnică a reactorului sînt temperatura agentului de răcire, T_a, și încărcarea pe o țeavă a reactorului, F_t:

$$\bar{p} = \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_a \\ F_t \end{bmatrix} \tag{38}$$

Condiția inițială (36) devine:

$$\bar{x}(0) = \begin{bmatrix} x_{1,0} \\ x_{2,0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{A0} \\ T_0 \end{bmatrix} \tag{39}$$

Dintre cele două valori inițiale, x_{A_0} și T_0, singura care se poate modifica spontan este T_0, concentrația x_{A_0} fiind constant nulă. Ca urmare, vectorul $\bar{q}$ al mărimilor a căror variație modifică sensibil starea sistemului este:

$$\bar{q} = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_0 \\ T_a \\ F_t \end{bmatrix} \tag{40}$$

Pentru obținerea vectorului $\tilde{x}(\overline{x_0} + \widetilde{\Delta x_0}, \bar{p} + \widetilde{\Delta p}, z)$ necesar determinării abaterii stării $\widetilde{\Delta x}$, se utilizează, în locul sistemului dinamic real perturbat, modelul matematic al sistemului considerat asupra căruia se aplică perturbațiile:

$$\widetilde{\Delta q} = \begin{bmatrix} \widetilde{\Delta x_{2,0}} \\ \widetilde{\Delta p_1} \\ \widetilde{\Delta p_2} \end{bmatrix} \tag{41}$$

În acest fel, după soluționarea problemei sensibilității inverse și obținerea vectorului $\overline{\Delta q}$:

$$\overline{\Delta q} = \begin{bmatrix} \Delta x_{2,0} \\ \Delta p_1 \\ \Delta p_2 \end{bmatrix} \tag{42}$$

se poate aprecia precizia diagnosticării tehnice a reactorului, comparînd perturbațiile aplicate $\widetilde{\Delta q}$ cu cele rezultate din calcule $\overline{\Delta q}$, Evident, în utilizarea industrială a acestei metode, de diagnosticare tehnică a unui sistem, vectorul $\widetilde{\Delta x}$ urmează a fi determinat conform schemei din figura 1.

Ținînd cont de particularitățile sistemului luat în considerare, de relațiile (35) — (42), în care au fost introduse ecuațiile modelului matematic [relațiile (31) — (34)] și de observațiile notate, algoritmul de calcul al sensibilității inverse se concretizează ca în schema din figura 3.

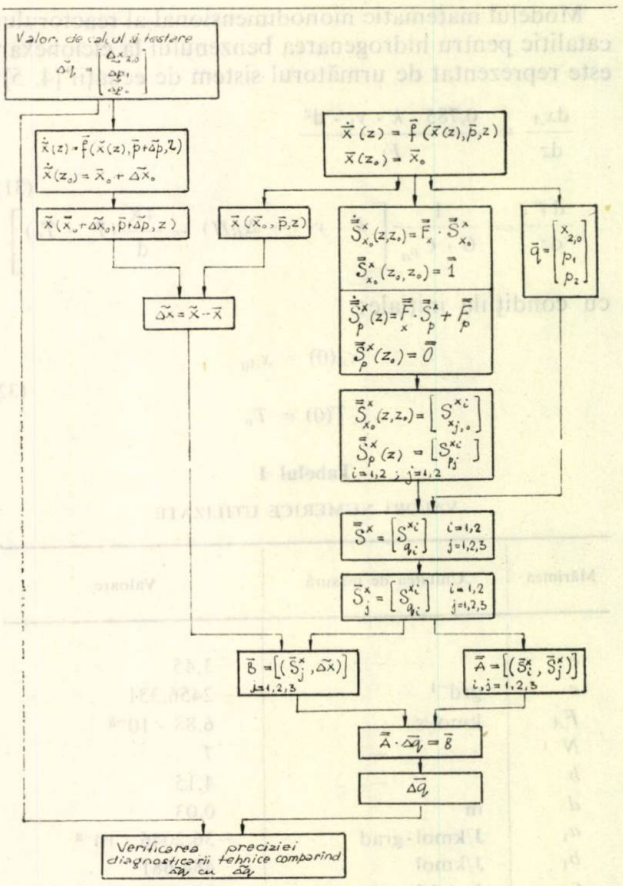


Fig. 3

În baza acestui algoritm a fost elaborat un pachet de programe în FORTRAN, care a fost rulat pe sistem FELIX C-256, cu datele numerice din tabelul 1 și cu perturbațiile:

$$\widetilde{\Delta q} = \begin{bmatrix} \Delta T \\ \Delta T_a \\ \Delta F_t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 10 \\ 10 \\ 5 \times 10^{-7} \end{bmatrix}$$

ceea ce ar corespunde unor variații simultane în treaptă, la cota inițială ($z_0 = 0$) a temperaturii masei de reacție T_0 cu $+10$ grade, a temperaturii agentului de răcire T_a cu $+10$ grade și a încărcării pe o țeavă. F_t, cu $+5 \times 10^{-7}$ (circa 5% din valoarea nominală).

În urma rulării pachetului de programe pe calculator s-a obținut:

$$\widetilde{\Delta q} = \begin{bmatrix} \Delta T_0 \\ \Delta T_a \\ \Delta F_t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 10{,}23 \\ 9{,}61 \\ 5{,}409 \times 10^{-7} \end{bmatrix}$$

Suficient de buna concordanță dintre elementele corespunzătoare ale vectorilor $\overline{\Delta q}$ și $\widetilde{\Delta q}$ justifică utilitatea metodei de diagnosticare tehnică, bazată pe analiza de sensibilitate inversă a sistemului.

4. Concluzii

Soluționarea problemei sensibilității inverse a unui sistem dinamic permite diagnosticarea tehnică a sistemului, punînd în evidență cauzele care provoacă funcționarea defectuoasă a acestuia. Algoritmul de analiză descris în această lucrare este, însă, aplicabil numai în cazurile în care sînt îndeplinite următoarele condiții:

— sistemul supus diagnosticării să admită vectori ai funcțiilor de sensibilitate, $\overline{S_i^x}$, liniar independenți;

— variațiile condițiilor inițiale $\overline{\Delta x_0}$ și ale parametrilor $\widetilde{\Delta p}$ sînt în treaptă;

— modificarea parametrilor se produce la momentul inițial;

— toate abaterile sînt suficient de mici pentru a face acceptabilă liniarizarea modelului, necesară obținerii matricelor funcțiilor de sensibilitate (directă);

— abaterea stării, $\widetilde{\Delta x}(t)$, este cauzată numai de modificările $\overline{\Delta q}$ luate în considerare în calcul; starea sistemului nu este sensibil influențată și de alte perturbații. Această condiție introduce problema alegerii corespunzătoare a mărimilor $\overline{q}$, care influențează sensibil starea sistemului dinamic [3].

Cu toate restricțiile amintite, diagnosticarea tehnică a unui sistem dinamic, utilizînd analiza sensibilității inverse, abordată prin algoritmul descris, poate fi de un real folos în cunoașterea aprofundată și în conducerea sistemului.

Notații

a_i, b_i, c_i, d_i, e_i — constante în relațiile de calcul al căldurilor specifice ale speciilor chimice ($i = 1, 2, 3,4$) și al efectului termic al reacției ($i = 5$);

b — raportul molar hidrogen/benzen în amestecul de alimentare;

c_{p_i} — căldura specifică a componenților, J/kmol·grd;

c_{p_a} — căldura specifică a amestecului, J/kmol·grd;

d — diametrul interior al țevilor reactorului, m;

d_p — diametrul echivalent al pastilei de catalizator, m;

$é, é'$ — constante în relația de calcul al constantei vitezei de reacție (rel. 33);

$\overline{f}$ — vector cu elemente — funcții, în relațiile (1) și (35);

F_A — debitul molar de benzen, kmol/s;

$\overline{\overline{F_p}}$ — matricea jacobină a vectorului $\overline{f}$ în raport cu $\overline{p}$;

F_t — încărcarea pe o țeavă, kmol/s.țeavă;

$\overline{\overline{F_u}}$ — matricea jacobină a vectorului $\overline{f}$ în raport cu $\overline{u}$;

$\overline{\overline{F_x}}$ — matricea jacobiană a vectorului $\overline{f}$ în raport cu $\overline{x}$;

G — flux masic de alimentare, kg/m²·s;

J — funcție obiectiv (rel. 16);

K — coeficient total de transfer de căldură, J/m²·s·grd;

M — masa molară, kg/kmol;

N — numărul de țevi;

p — vectorul parametrilor;

$\overline{q}$ — vectorul mărimilor luate în considerare la diagnosticarea tehnică;

$\overline{\overline{S_p^x}}$ — matricea funcțiilor de sensibilitate a stării în raport cu parametrii;

$\overline{\overline{S_u^x}}$ — matricea funcțiilor de sensibilitate a stării în raport cu mărimile de comandă;

$\overline{\overline{S_{x_0}^x}}$ — matricea funcțiilor de sensibilitate a stării în raport cu starea inițială;

$\overline{\overline{S^x}}$ — matricea generală a funcțiilor de sensibilitate;

t — timpul, s;

t_f — durata procesului tranzitoriu, s;

T — temperatura masei de reacție, K;

T_a — temperatura agentului de răcire, K;

$\overline{u}$ — vector de comandă;

$\overline{x}$ — vector de stare;

x_A — conversia benzenului la ciclohexan;

y — fracții molare;

z — distanța de la intrarea în reactor, m;

α_w — coeficientul de transfer de căldură între perete și interiorul reactorului, kcal/m²·h·grd;

$\overline{\Delta_p}$ — vectorul abaterilor parametrilor;

$\widetilde{\Delta q}$ — vectorul perturbațiilor de test aplicate sistemului prin modelul său matematic;

$\overline{\Delta q}$ — vectorul perturbațiilor mărimilor luate în considerare la diagnosticarea tehnică;

$\widetilde{\Delta u}$ — vectorul modificărilor mărimilor de comandă;

$\overline{\Delta x}$ — vectorul abaterilor stării, determinat cu relația (12);

$\widetilde{\Delta x}$ — vectorul abaterilor stării sistemului dinamic real, determinat conform schemei din figura 1;

$\underset{\sim}{\Delta x_{2,0}}, \underset{\sim}{\Delta p_1}, \underset{\sim}{\Delta p_2}$ — elementele vectorului $\widetilde{\Delta q}$ (rel. 41).

Bibliografie

1. UNGUREANU, Ș., PETRILĂ, C., CURIEVICI, I., „Memoriile secțiilor științifice", Acad. R.S.R., Seria IV, 5, nr. 2, 1982
2. TOMOVIC, R., „Sensitivity Analysis of Dynamic Systems", McGraw-Hill Book Co., Inc., N.Y., Toronto, London, 1963,
3. GORODETKIJ, V. I., ZAHARIN, F. M., ROZENVASSER, E. N., IUSUPOV, R. M. „Metodi teorii cuvstvitelinosti v avtomaticeskom upravlenija", Energiia, Leningrad, 1971, p. 264
4. UNGUREANU, Ș., CURIEVICI, I., PETRILA, C., Rev. Chim., 33, nr. 3, 1982, p. 255

Intrat în redacție: 4.XI.1983

COSTICĂ STRĂTULĂ
GHEORGHE SBURLEA
TUDOR MIHAI

Recuperarea fenolului din apele reziduale sulfatice

C.Z.: 628.543 : 547.562.1.004.86

Lucrarea prezintă unele aspecte teoretice și tehnico-economice privind recuperarea prin fracționare a fenolului din apele reziduale rezultate din faza de descompunere a fenolatului de sodiu cu acid sulfuric. Sînt prezentate unele date de solubilitate a fenolului în soluții apoase cu diferiți electroliți și date de echilibru lichid—vapori pentru sistemul apă—fenol în prezență de sulfat de sodiu, comparativ cu clorura de sodiu. Pentru diferite concentrații ale fenolului în apele reziduale, s-a efectuat un calcul tehnico-economic care indică un cost al fenolului mai mic decît cel rezultat din instalațiile producătoare de fenol, deși scopul procesului de recuperare îl constituie epurarea apelor reziduale sulfatice.

The paper presents some theoretical and technical-economic aspects concerning phenol fractionating recovery from waste waters rezulted in the phase of sodium phenolate decomposition with sulphuric acid. Some data are presented regarding phenol solubility in water solutions with various electrolytes and vapour-liquid equilibrium for the water-phenol system in presence of sodium sulphate as compared to sodium chloride. For different phenol concentrations in waste waters a technical economic calculus has been made indicating a smaller phenol cost than that resulted from phenol producing plants although the purpose of recovery process is the treatment of sulphatic waste waters.

В работе излагаются некоторые теоретические и технико-экономические аспекты рекуперации фракционированием фенола из сточных вод, получающихся на стадии разложения фенолята натрия серной кислотой. Приводятся некоторые данные по растворимости фенола в водных растворах, содержащих различные электролиты и данные по равновесию жидкость-пар для системы вода-фенол в присутствии сернокислотного натрия в сопоставление с хлористым натрием. Для разных концентраций фенола в сточных водах проведен технико-экономический расчет, показывающий более низкую стоймость этого фенола по сравнению с продуктом из фенольных установок, хотя целью процесса рекуперации является очистка сульфатных сточных вод.

Problema epurării sau epurării recuperative a apelor reziduale fenolice a constituit și constituie și în prezent o preocupare a cercetătorilor și proiectanților privind elaborarea de noi procedee de epurare sau perfecționarea celor existente. În acest scop, s-au propus noi solvenți de extracție a fenolului, mai eficienți decît hidrocarburile aromatice (acetat de butil, diizopropileter etc.), noi date de echilibru lichid—vapori pentru sistemul apă—fenol în prezență de electroliți [1] și date noi de echilibru lichid—lichid pentru sistemul apă—fenol—solvent în prezență de electroliți (clorură de sodiu, sulfat de sodiu etc.) [4]. Pe linia acestui efort general se încadrează și acest studiu, rezultat din necesitatea rezolvării epurării apelor reziduale fenolice cu conținut ridicat de sulfat de sodiu, simultan cu recuperarea fenolului, rezultat din faza de descompunere a fenolatului de sodiu cu acid sulfuric, din cadrul unor instalații de fabricare a fenolului și acetonei.

În cadrul procesului de fabricare a fenolului și acetonei prin metoda hidroperoxidului de cumen, rezultă un flux format din α-metilstiren (30—46% masă), cumen (60—40% masă) și fenol (10—14% masă). Deoarece fenolul formează azeotrop ternar cu cei doi componenți prezenți în amestec, separarea α-metilstirenului și cumenului prin fracționare obișnuită este imposibilă. De aceea, în prezent, eliminarea fenolului din acest flux se face prin extracție în contracurent cu reacție chimică, folosind ca solvent o soluție de hidroxid de sodiu. În felul acesta se poate elimina fenolul din fluxul amintit pînă la o concentrație de 10—20 p.p.m., iar amestecul de α-metilstiren-cumen este recirculat în proces.

Dr. ing. COSTICĂ STRĂTULĂ, ing. GHEORGHE SBURLEA și ing. TUDOR MIHAI, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești.

Soluția de fenolat de sodiu rezultată din procesul de extracție merge la operația de descompunere cu acid sulfuric, din care rezultă o fază lichidă superioară, numită fază fenolică, cu un conținut de 67% masă fenol, și 25% masă apă, și o fază lichidă inferioară, numită fază apoasă sulfatică, cu concentrație mare de sulfat de sodiu și un conținut redus de fenol, dacă separarea celor două faze lichide se efectuează în bune condiții.

Se știe, că, datorită „efectului de sărare" [2, 4], prezența electroliților în apă micșorează solubilitatea fenolului. În figura 1 este prezentată variația solubilității fenolului în apă cu concentrația electrolitului, pentru trei electroliți: sulfat de sodiu, clorură de sodiu și clorură de calciu. Se observă să sulfatul de sodiu are cea mai mare influență asupra solubilității. Acest lucru se reflectă și asupra datelor de echilibru lichid—vapori ale amestecului apă—fenol.

După cum se știe, fenolul formează cu apa un amestec parțial miscibil, iar aceste amestecuri dau heteroazeotropi cu temperatură minimă de fierbere, care permit separarea amestecului în componenți puri, conform schemei din figura 2 [3, 5]. Fluxul de alimentare a instalației se introduce direct în vasul separator *3* sau la vîrful coloanei *2*, împreună cu faza apoasă superioară din vasul separator *3*, rezultată prin condensarea heteroazeotropului de la vîrful celor două coloane. Faza fenolică din vasul *3* se introduce la vîrful coloanei *1*, care separă pe la bază fenolul, pur, în timp ce pe la baza coloanei *2* se elimină apa.

Datorită faptului că azeotropul are o compoziție foarte apropiată de compoziția fazei apoase, ca urmare a formei curbei de echilibru lichid—vapori și a curbei de solubilitate, faza fenolică rezultă într-o proporție foarte mică, ceea ce duce la un consum exagerat de abur la baza coloanei *2* (100—600 t abur/t fenol recuperat în funcție de concentrația fenolului în fluxul de alimentare). De aceea, procedeul de fracționare nu se recomandă la separarea fenolului din soluțiile apoase și se apelează la procedeele de extracție lichid—lichid, mai ales în etapa actuală, cînd prețul energiei a crescut considerabil.

Prezența electrolitului în soluția apoasă de fenol, de exemplu a sulfatului de sodiu, modifică sensibil forma curbei de echilibru lichid—vapori. Studiile efectuate de B o g a r t și B r u j e s [1] privind influența clorurii de sodiu asupra curbei de echilibru lichid—vapori a binarului apă—fenol, în domeniul concentrațiilor mici ale acestuia, au arătat că prezența clorurii de sodiu deplasează curba de echilibru în sensul creșterii concentrației fenolului în faza vapori (fig. 3), pentru o concentrație dată în faza lichidă, deci a creșterii volatilității relative α.

După cum s-a menționat anterior, în faza de descompunere a fenolatului de sodiu rezultă și o soluție concentrată de sulfat de sodiu. Ținînd seama de prezența sulfatului de sodiu în sistem și de efectul de sărare al electroliților, în general [1, 3, 4], s-a încercat să se pună în evidență efectul de sărare al sulfatului de sodiu asupra volatilității relative α în cazul amestecului apă—fenol. În acest scop, cu ajutorul aparatului de echilibru din figura 4, s-au determinat experimental mai multe puncte ale curbei de echilibru

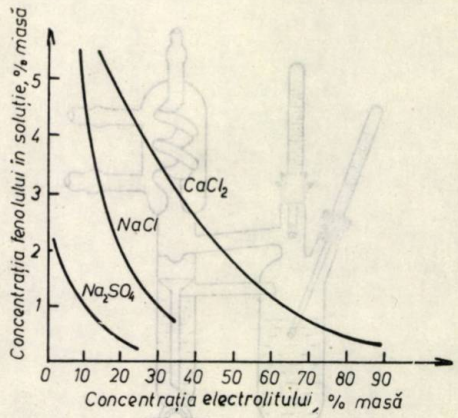


Fig. 1. Variația solubilității fenolului în apă cu concentrația electrolitului.

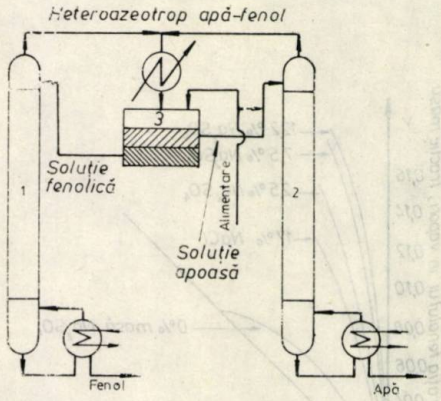


Fig. 2. Schema tehnologică principală de separare a amestecurilor binare parțial miscibile.

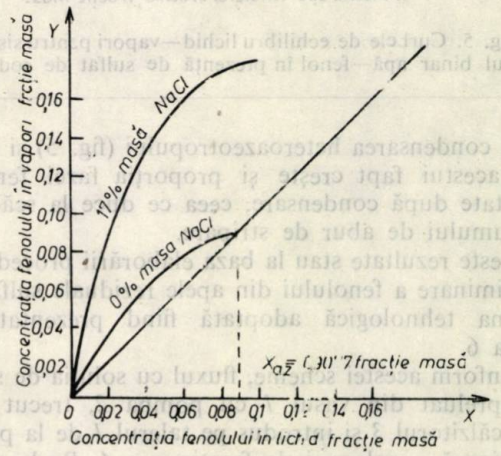


Fig. 3. Curbele de echilibru lichid—vapori pentru sistemul binar apă—fenol în prezență de clorură de sodiu.

lichid—vapori în coordonate $y-x$ pentru amestecul apă—fenol, la diferite concentrații ale sulfatului de sodiu.

Din analiza acestor date rezultă că, în prezența electroliților, heteroazeotropul apă—fenol este mult mai bogat în fenol decît faza apoasă care se formează

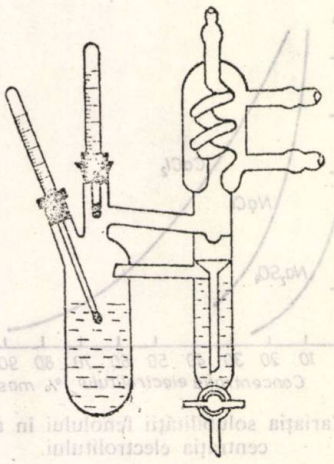


Fig. 4. Aparatul de echilibru.

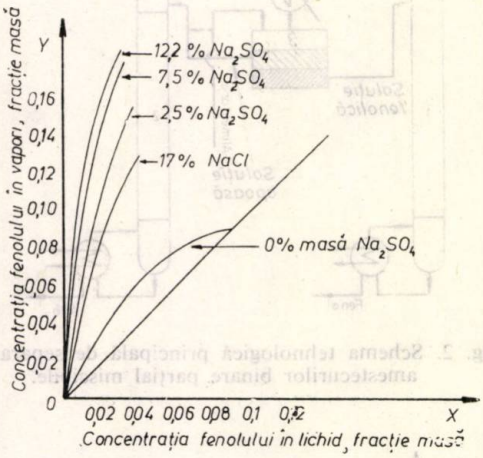


Fig. 5. Curbele de echilibru lichid—vapori pentru sistemul binar apă—fenol în prezență de sulfat de sodiu.

după condensarea heteroazeotropului (fig. 5) și datorită acestui fapt crește și proporția fazei fenolice rezultate după condensare, ceea ce duce la scăderea consumului de abur de stripare.

Aceste rezultate stau la baza elaborării procedeului de eliminare a fenolului din apele reziduale sulfatice, schema tehnologică adoptată fiind prezentată în figura 6.

Conform acestei scheme, fluxul cu soluția de sulfat este preluat din vasul *1* cu pompa *2*, trecut prin preîncălzitorul *3* și introdus pe talerul *1* de la partea superioară a coloanei de fracționare *4*. Pe la vîrful coloanei rezultă un amestec de vapori cu o compoziție apropiată de cea a heteroazeotropului, care, după condensare în condensatorul *5*, se separă în două faze, în separatorul 6: faza apoasă superioară se dă reflux la vîrful coloanei, iar faza fenolică inferioară merge la sistemul de concentrare a fenolului din cadrul instalației de fenol. Pe la baza coloanei rezultă apa sulfatică, avînd o concentrație de 100 p.p.m., fenol și care merge la epurarea biologică.

Calculul tehnico-economic al acestei instalații s-a făcut în mai multe variante, în funcție de concentrația fenolului în fluxul de alimentare și de concentrația sulfatului de sodiu. În prima parte s-a analizat influența concentrației fenolului și a sulfatului de sodiu în fluxul de alimentare asupra consumului de abur la refierbător (fig. 7). Se observă că, în domeniul 1—5% masă fenol în fluxul de alimentare, concentrația acestuia influențează sensibil asupra consumului de abur, mai ales în domeniul concentrațiilor mari de sulfat.

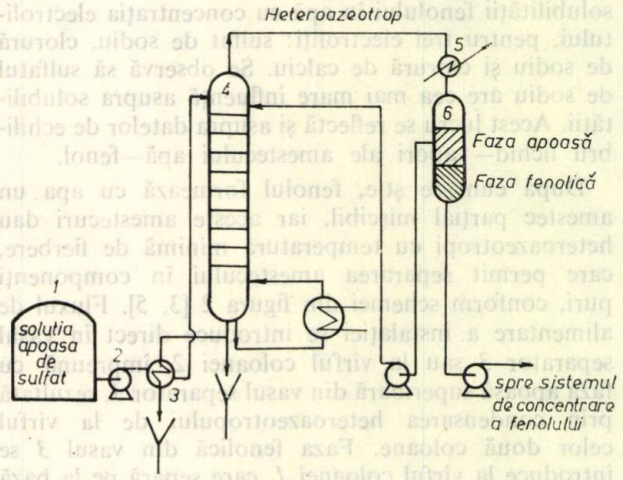


Fig. 6. Schema tehnologică principială de recuperare a fenolului din apele reziduale sulfatice.

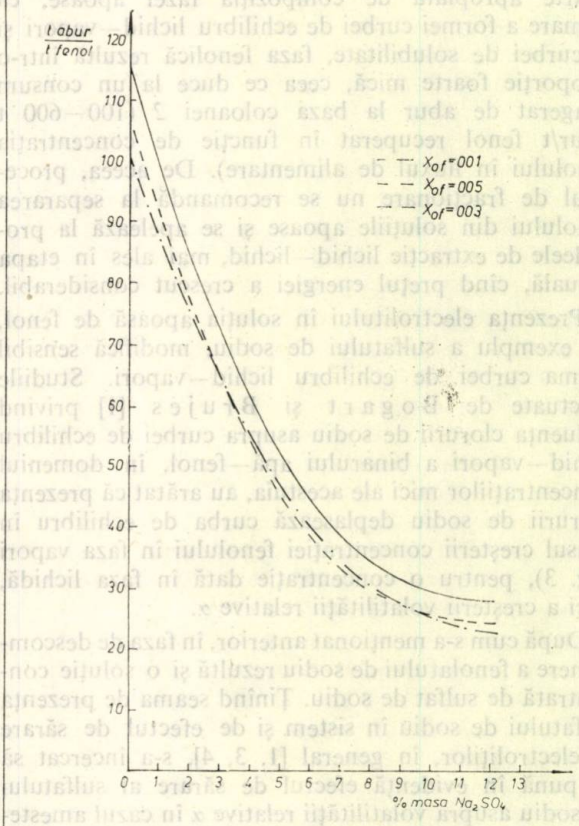


Fig. 7. Variația consumului de abur pe tona de fenol, cu concentrația fenolului în fluxul de alimentare și cu concentrația sulfatului de sodiu.

Tabelul 1

DATE PRIVIND VARIAȚIA CHELTUIELILOR DE INVESTIȚIE ȘI DE OPERARE CU CONCENTRAȚIA FENOLULUI DIN ALIMENTARE

Conc. fenolului în alimentare, % masă	Producția de fenol, t/an	Investiția, lei	Amortizarea, lei/an	Cheltuieli cu utilități (apă+abur), lei/an	Cheltuieli directe (4+5), lei/an	Cheltuieli indirecte (20% din chelt. directe), lei/an	Cheltuieli totale (6+7), lei/an	Cheltuieli totale lei/t fenol
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,5	23,52	736 000	49 000	105 000	154 000	30 800	184 800	7 857
1,0	47,04	962 000	64 000	186 000	250 000	50 000	300 000	6 377
1,5	70,56	1 156 000	77 000	260 000	337 000	67 400	404 000	5 725

În a doua parte a calculului, s-a studiat influența concentrației fenolului în fluxul de alimentare asupra cheltuielilor de operare pe tona de fenol, în domeniul 0,5—1,5% masă fenol, specific soluțiilor rezultate la descompunerea fenolatului de sodiu și pentru o concentrație a sulfatului de sodiu de 7,5%. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Din analiza acestor date rezultă:

1. Procedeul permite o recuperare avansată a fenolului din apele reziduale fenolice cu conținut ridicat de sulfat de sodiu, folosind o coloană de fracționare puțin pretențioasă din punctul de vedere al numărului de talere.

2. Prețul fenolului recuperat variază între 7 800 și 5 700 lei/t, deci sub valoarea prețului fenolului obținut din instalațiile producătoare de fenol (circa 12 000 lei/t), deși scopul procesului îl constituie epurarea apelor fenolice.

3. Introducerea acestui sistem de recuperare a fenolului face ca separarea incompletă a celor două faze de la descompunerea fazei de fenolat de sodiu (faza fenolică superioară și faza sulfatică inferioară), în sensul pierderii de fenol în faza sulfatică, să nu mai reprezinte un pericol pentru instalația de epurare biologică, deoarece acesta se recuperează în instalația amintită, iar cheltuielile pe tona de fenol scad simțitor, ca urmare a creșterii concentrației fenolului în fluxul de alimentare al instalației.

Bibliografie

1. BOGART, M. J. P. și BRUNJES, A. S., Chem. Eng. Progr., **44**, nr. 2, 1948, p. 95
2. PERRY, H. J., „Chemical Engineering's Handbook", Mc-Graw-Hill, New York, 1950
3. ROBU, I. V., „Procese și aparate de separare în industria petrolului și petrochimie", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1968
4. STRĂTULĂ, C., SORESCU, GH. și DIMACHE, F., Rev. Chim. (București), **21**, nr. **11**, 1970, p. 699
5. TARAN, C. și STRĂTULĂ, C., Procese difuzionale de separare, 1, Institutul de Petrol și Gaze Ploiești, București, 1979

Intrat în redacție: 27.VI.1984

recenzii

* * * Surfactants in Solutions. Vol. 2. **Agenți de suprafață în soluții.** Vol. al II-lea. Editori: K. L. MITTAL și B. LINDMAN, Plenum Publ. Corp. New York, 1984, 894 pag.

Volumul al II-lea al lucrării cuprinde 4 părți, numerotate în continuarea celor din volumul I.

Partea a III-a este intitulată „Aspecte termodinamice și cinetice ale micelizării". Printre problemele tratate se numără calculul distribuției mărimii miceliilor din măsurători experimentale, termodinamica formării miceliilor în mediu apos, dizolvarea și micelizarea acizilor alchil-sulfonici cu catenă lungă și a sărurilor acestora în apă, efectul cosolvenților asupra formării miceliilor ionice, aplicabilitatea modelelor micelare la coeficienții de activitate a carboxilatului de sodiu în soluții apoase, electrostatica sistemelor micelare.

Partea a IV-a tratează, în 6 lucrări, probleme referitoare la solubilizare: echilibre de solubilizare, solubilizarea selectivă în soluții apoase de agenți de suprafață, termodinamica și mecanismele solubilizării alcoolilor, solubilizarea fenotiazinei, solubilizarea micelară a biopolimerilor în solvenți nepolari.

Partea a V-a intitulată „Catalize micelare și reacții în micelii", cuprinde 12 titluri. Cele mai importante lucrări tratează despre efectul miceliilor asupra vitezei și echilibrului de reacție, compararea vitezelor în agregate micelare și nemicelare valabilitatea modelelor privind cataliza micelară, efectul miceliilor asupra reactivității, studii de luminiscență și cromatografie, efecte micelare asupra cineticii și echilibrelor reacțiilor cu transfer de electroni, efectul micelar asupra reacțiilor de hidroliză a esterilor, efectul micelar specific în comportarea benzofenonei, deplasarea echilibrului în soluții micelare, aplicarea agenților de suprafață în determinarea spectrofotometrică a ionilor metalici, interacțiuni între agenți de suprafață cationici și unii coloranți organici.

Partea a VI-a, intitulată „Adsorbția și legarea agenților de suprafață", conține 13 lucrări care tratează despre interacțiuni hidrofobe și electrostatice, termodinamica legării agenților de suprafață cationici și anionici de amestecuri binare și ternare de proteine, studii de adsorbție a agenților de suprafață pe solide, relații între adsorbția pe suprafețe metalice și formarea stratului monomolecular la interfața aer/apă, elipsometria cantitativă a absorbției proteinelor la interfața solid/lichid, asociația agenților de suprafață în soluții diluate apoase și efectul asupra proprietăților suprafeței, agenți de suprafață neionici polidisperși, chimia soluțiilor lor și efectul asupra umectării suprafețelor solide, condiții ale separării fazelor, filme de carotinoide la interfața aer/apă, compararea proprietăților interfaciale active a glicolipidelor din microorganisme, studiul interacțiunii dintre agenți de suprafață și poliacrilamide cu diferite grade de hidroliză.

Lucrarea prezintă la început cuprinsul tuturor celor 3 volume, iar în încheiere lista autorilor volumului al II-lea, datele biografice ale acestora, precum și un index pe subiecte general, pentru toate cele 3 volume.

Lucrările prezentate în acest volum pot fi utile îndeosebi specialiștilor și cercetătorilor din diferite sectoare de activitate ce implică studiul, analiza și utilizarea agenților de suprafață.

EUGENIA BARBACARU

SOLOMON STERNBERG
ALEXANDRU MATEESCU
VIOREL BRÂNZOI
DOINA MATEESCU

Coroziunea plumbului și aliajelor sale în soluții mixte H_2SO_4—H_3PO_4

C.Z.: 620.193: 669.4

S-a studiat coroziunea plumbului și aliajelor sale în soluții de acid sulfuric cu și fără adaos de acid fosforic. Determinările experimentale au indicat o diminuare a vitezei de coroziune odată cu creșterea concentrației stibiului din aliaj. De asemenea, prezența unor elemente ca seleniul și arseniul diminuează procesul de coroziune. Adaosurile de acid fosforic au condus, în toate cazurile, la intensificarea coroziunii, peliculele formate pe probe în aceste cazuri, fiind afinate, poroase și neaderente.

The corrosion of lead and of its alloys in sulphuric acid solutions with and without phosphoric acid addings was investigated. The experimental determinations showed a lowering of the corrosion rate along with the increase of the concentration of stibium in the alloy. The corrosion process is also diminished by the presence of such elements like selenium and arsenium. The phosphoric acid addings lead, in all the cases, to an intensification of the corrosion, the films formed on samples in these cases being loose, porous and nonadherent.

Была изучена коррозия свинца и его сплавов в сернокислотных растворах в присутствии или отсутствии фосфорной кислоты. Экспериментальные определения показали что скорость коррозии уменьшается при увеличении концентрации сурьмы в сплаве. Найдено, также, что присутствие таких элементов как селен и мышьяк тормозит процесс коррозии. Добавки фосфорной кислоты привели во всех случаях к интенсификации коррозии с образованием рыхлых, пористых и нелипких пленок.

Studiul coroziunii plumbului și aliajelor sale în soluții de acid sulfuric prezintă o importanță deosebită în legătură cu folosirea acestora ca suporturi metalice (grătare) pentru masa activă a bateriilor acide cu plumb. S-a constatat că în timpul ciclurilor de încărcare — descărcare a bateriilor acide se produce deteriorarea grătarelor de plumb sub acțiunea corosivă a acidului sulfuric, amplificată de curentul electric ce trece prin baterie în cursul acestor procese. Coroziunea grătarelor poate fi accelerată de prezența impurităților în aliajul din care s-a confecționat grătarul, a defectelor de turnare, de produșii de coroziune formați, precum și de stresul provocat de transformarea masei active [1—5].

În această lucrare s-a studiat influența concentrației acidului sulfuric și acidului fosforic, a timpului de expunere, a temperaturii, precum și a compoziției aliajelor de plumb asupra vitezei de coroziune.

Partea experimentală

Rezultatele experimentale au fost obținute folosind în paralel metoda pierderii în greutate, metoda potențiodinamică, precum și observații metalografice asupra probelor metalice supuse coroziunii.

Determinările gravimetrice au fost efectuate pe probe obținute din plăci turnate și foi laminate având dimensiunile de 30×25×4 mm și 30×25×1, 2 mm. Metalul de bază este plumbul pur 99,985 %, iar ca aliaje s-au folosit următoarele:

1. PbSb 8,27 Sn 0,032 As 0,01 Cu 0,054;
2. PbSb 5,47 Sn 0,011 As 0,40 Cu 0,026;
3. PbSb 4,00 Sn 0,050 As 0,450;
4. PbSb 2,40 Sn 0,320 As 0,20 Cu 0,035 Se 0,03.

Numerele puse după simbolul chimic al elementelor reprezintă concentrația masică a acestora în aliaj. Eșantioanele metalice au fost prevăzute cu un orificiu care ușura prinderea pe un cadru de sticlă în formă de stea (5 probe pe cadru). Probele au fost introduse într-un recipient care avea posibilitatea de recirculare și încălzire, respectiv, răcire a soluției. Ca agent corosiv, s-a folosit fie o soluție de acid sulfuric 37%, fie o soluție de acid sulfuric 37%, cu adaosuri de acid fosforic de concentrație 85%.

Înaintea imersării în soluția corosivă, probele au fost degresate (într-o soluție formată din 12% acetonă, 26% acetat de butil și 62% xilen), uscate și cîntărite. După scurgerea timpului fixat pentru menținerea eșantioanelor metalice în soluția corosivă, acestea

Prof. dr. doc. ing. SOLOMON ȘTERNBERG și dr. chim. VIOREL BRÂNZOI, Institutul Politehnic-București, Facultatea de Utilaj și Ingineria Proceselor Chimice.
Ing. ALEXANDRU MATEESCU, Întreprinderea „Acumulatorul"-București
ing. DOINA MATEESCU, Institutul de Fizică și Tehnologia Materialelor — București.

au fost spălate, tratate apoi cu o soluție de NaOH 10% la o temperatură de 50°C pentru îndepărtarea straturilor de sulfați și fosfați, spălate apoi din nou, uscate și cîntărite. Diferența de masă obținută după ultima cîntărire a fost folosită pentru determinarea indicilor gravimetrici de coroziune. De menționat faptul că după fiecare schimb de probe, soluția din recipient a fost reînnoită.

În afara determinărilor gravimetrice, acțiunea corosivă a soluțiilor de acid sulfuric cu sau fără adaos de acid fosforic a fost studiată prin trasarea curbelor de polarizare prin tehnica potențiodinamică. În acest scop, s-a folosit un ansamblu potențiostatic Radelkis, la care s-a atașat un înregistrator X—Y. Pentru aceste determinări s-au utilizat electrozi cilindrici din plumb pur 99,985% și aliajele amintite. Înaintea fiecărei determinări, eșantioanele metalice au fost șlefuite pe hîrtie metalografică de diferite granulații, pînă la obținerea unor suprafețe uniforme.

Probele metalice șlefuite și fixate în suportul de susținere au fost spălate cu apă și acetonă, uscate, și, în final, menținute în soluția de studiu timp de 30 min, la un potențial de — 2700 mV, față de $Hg/Hg_2SO_4/SO_4^{2-}$. Numai după efectuarea acestor operații preliminare s-au trasat și curbele de polarizare, prin baleierea potențialului de la — 2700 mV pînă la +2400 mV și înapoi la —2700 mV, obținîndu-se în acest fel un ciclu. Celula pentru polarizări electrochimice era prevăzută cu un singur compartiment [6], în care electrodul de lucru era așezat în centrul celulei, fiind înconjurat de electrodul auxiliar format dintr-o sită de platină. S-a folosit acest tip de celulă pentru a se micșora căderea ohmică de potențial. Așezarea celor doi electrozi în modul descris crea în timpul polarizărilor anodice și catodice un cîmp electric cît mai uniform. Tot pentru reducerea căderii ohmice de potențial, legătura dintre compartimentul celulei și electrodul de referință ($Hg/Hg_2SO_4/SO_4^{2-}$) s-a făcut printr-o capilară Haber — Luggin. Observațiile microscopice efectuate asupra probelor supuse coroziunii cu ajutorul microscopului metalografic au permis stabilirea caracterului atacului corosiv.

Rezultate și discuții

În tabelul 1 sînt prezentate valorile indicilor gravimetrici și de penetrație ai plumbului și aliajelor sale la temperatura de 25°C, în funcție de timpul de imersie și de compoziția soluției. Analizînd tabelul, se poate constata o creștere a vitezei de coroziune odată cu creșterea concentrației acidului fosforic. De asemenea, se observă că pentru aceleași condiții viteza procesului de coroziune scade cu creșterea procentului de stibiu din aliaj și cu durata expunerii. Micșorarea indicilor gravimetrici și de penetrație cu creșterea timpului de expunere s-ar putea explica prin aceea că produsele de coroziune, în cazul de față diverși fosfați și sulfați de plumb, se depun pe eșantioanele metalice sub forma unor pelicule dense și compacte, care determină, în majoritatea cazurilor, o micșorare însemnată a vitezei de coroziune în timp [7—9].

În figura 1, sînt prezentate pierderile în greutate, în g/m², ale probelor metalice din aliajul (1), în funcție de timpul expunerii în mediul corosiv, soluție

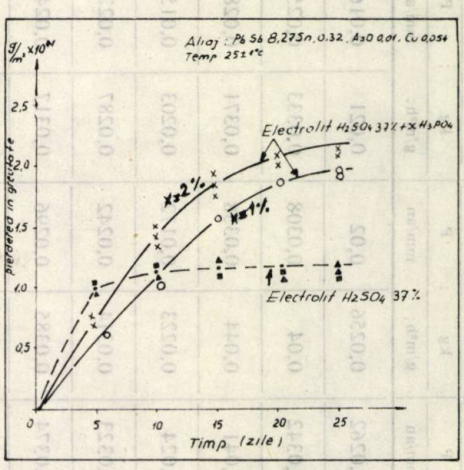


Fig. 1. Variația pierderii în greutate a probelor din aliajul 1 în electrolit acid sulfuric cu și fără adaosuri de acid fosforic.

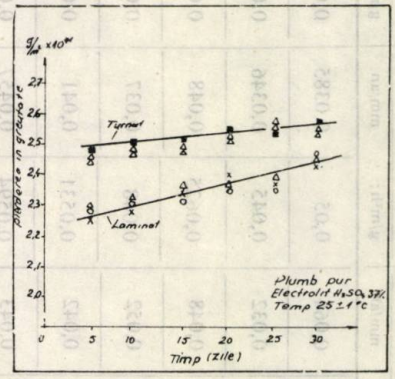


Fig. 2. Prezentarea comparativă a comportării probelor turnate și laminate din plumb pur în H_2SO_4 37%. Temperatura 25±1°C.

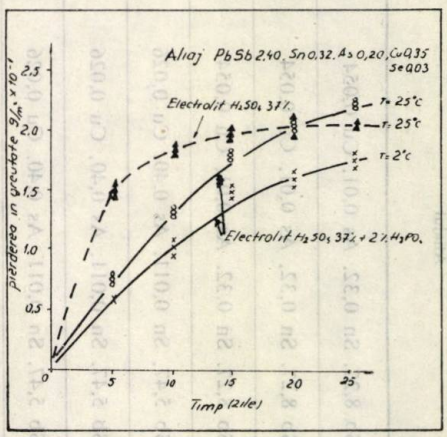


Fig. 3. Variația pierderii în greutate a probelor din aliajul 4 în electrolit acid sulfuric cu și fără adaosuri de acid fosforic, la diferite temperaturi.

de H_2SO_4 37% și, respectiv, H_2SO_4 37% cu adaosuri de acid fosforic. Se remarcă faptul că prezența în electrolit a adaosurilor de acid fosforic mărește coroziunea aliajului (1), relativa pasivizare ce se instalează după aproximativ zece zile, atunci cînd electrolitul este alcătuit numai din acid sulfuric, apare mult mai tîrziu (după aproximativ 50 de zile) în cazul

Tabelul 1

VALORILE INDICILOR GRAVIMETRICI ŞI DE PENETRAŢIE AI PLUMBULUI ŞI ALIAJELOR SALE, LA TEMPERATURA DE 25°C ÎN FUNCŢIE DE TIMPUL DE IMERSIE ŞI COMPOZIŢIA SOLUŢIEI

Soluţia	Aliajul	5 zile		10 zile		15 zile		20 zile		25 zile	
		kg ; P		kg ; P		kg ; P		kg ; P		kg ; P	
		g/m²h;	mm/an	g/m²h;	mm/an	g/m²h;	mm/an	g/m²h;	mm/an	g/m²h;	mm/an
H_2SO_4 37%	Pb.Sb 8,27. Sn 0,32. As 0,01. Cu 0,054	0,083	0,064	0,05	0,0385	0,034	0,0262	0,0256	0,02	0,021	0,0162
H_2SO_4 37% +1% H_3PO_4	Pb.Sb 8,27. Sn 0,32. As 0,01. Cu 0,054	0,0417	0,032	0,045	0,0346	0,0444	0,0342	0,04	0,0308	0,0333	0,0256
H_2SO_4 37% +2% H_3PO_4	Pb.Sb 8,27. Sn 0,32. As 0,01. Cu 0,054	0,0625	0,048	0,0625	0,048	0,0528	0,041	0,044	0,0338	0,0371	0,0286
H_2SO_4 37%	Pb.Sb 5,47. Sn 0,011. As 0,40. Cu 0,026	0,067	0,052	0,048	0,037	0,0312	0,024	0,0223	0,0172	0,0203	0,0156
H_2SO_4 37% +1% H_3PO_4	Pb.Sb 5,47. Sn 0,011. As 0,40. Cu 0,026	0,0547	0,042	0,0531	0,041	0,0419	0,0323	0,0314	0,0242	0,0287	0,0221
H_2SO_4 37% +2% H_3PO_4	Pb.Sb 5,47. Sn 0,011. As 0,40. Cu 0,026	0,0563	0,043	0,0594	0,0457	0,0486	0,0374	0,0385	0,0296	0,0317	0,0244
H_2SO_4 37%	Pb.Sb 4. Sn 0,05. As 0,45	0,0637	0,049	0,0416	0,032	0,0295	0,023	0,020	0,0154	0,018	0,01386
H_2SO_4 37% +1% H_3PO_4	Pb.Sb 4. Sn 0,05. As 0,45	0,0714	0,055	0,0509	0,039	0,0386	0,03	0,0287	0,022	0,0246	0,0189
H_2SO_4 37% +2% H_3PO_4	Pb.Sb 4. Sn 0,05. As 0,45	0,0875	0,0674	0,0563	0,043	0,0417	0,032	0,0328	0,0253	0,0271	0,021
H_2SO_4 37%	Pb turnat	0,21	0,162	0,1046	0,08	0,0703	0,054	0,0531	0,041	0,043	0,033
H_2SO_4 37% +1% H_3PO_4	Pb turnat	0,227	0,175	0,138	0,106	0,107	0,0824	0,0804	0,062	0,0674	0,052
H_2SO_4 37% +2% H_3PO_4	Pb turnat	0,256	0,197	0,187	0,144	0,134	0,103	0,0962	0,074	0,0782	0,06
H_2SO_4 37%	Pb laminat	0,1892	0,145	0,0963	0,074	0,0653	0,05	0,0496	0,0382	0,0402	0,031
H_2SO_4 37% +1% H_3PO_4	Pb laminat	0,212	0,163	0,129	0,0993	0,0978	0,075	0,0735	0,0566	0,0514	0,0396
H_2SO_4 37% +2% H_3PO_4	Pb laminat	0,238	0,183	0,165	0,127	0,120	0,0924	0,090	0,0693	0,061	0,047
H_2SO_4 37%	Pb.Sb 2,40. Sn 0,32. As 0,20. Cu 0,035. Se 0,03	0,125	0,096	0,076	0,0585	0,0556	0,0428	0,0427	0,033	0,0342	0,0264
H_2SO_4 37% +1% H_3PO_4	Pb.Sb 2,40. Sn 0,32. As 0,20. Cu 0,035. Se 0,03	0,130	0,10	0,077	0,0592	0,0598	0,046	0,0463	0,03565	0,0354	0,0273
H_2SO_4 37% +2% H_3PO_4	Pb.Sb 2,40. Sn 0,32. As 0,20. Cu 0,035. Se 0,03	0,138	0,106	0,0891	0,0686	0,0721	0,0555	0,0522	0,04	0,0367	0,0283

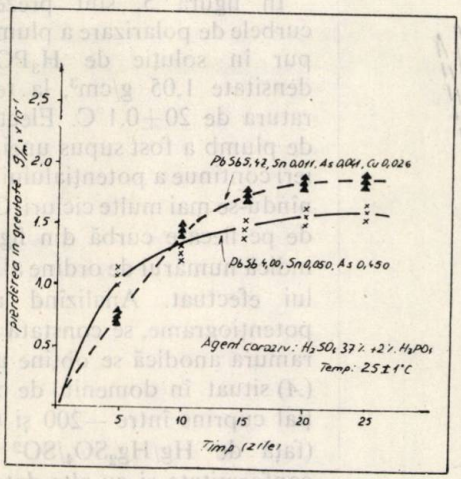


Fig. 4. Variația pierderii în greutate a probelor din aliajele 2 și 3 în electrolit mixt H_2SO_4—H_3PO_4 la temperatura de 25°C.

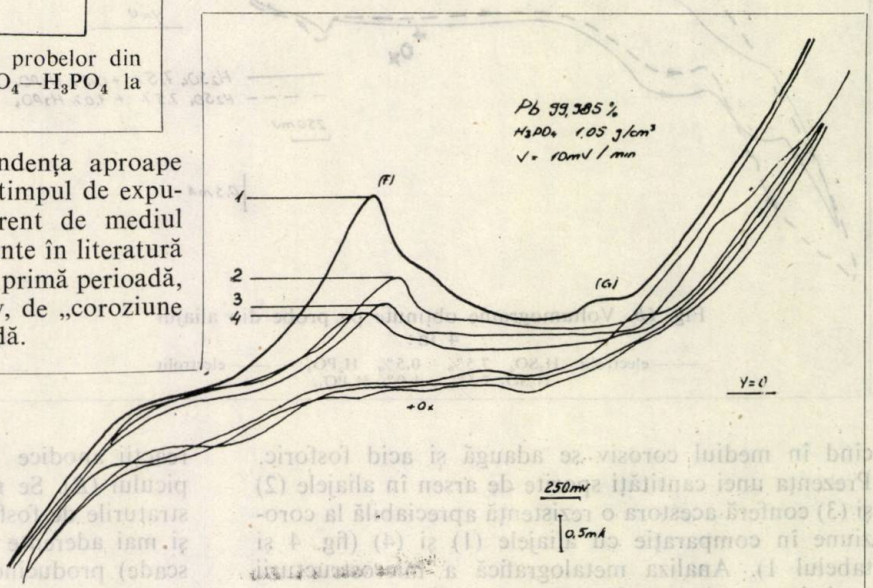
amestecurilor H_2SO_4+H_3PO_4. Dependența aproape lineară între pierderea în greutate și timpul de expunere în primele 10—15 zile, indiferent de mediul corosiv utilizat, confirmă datele existente în literatură [7, 8] și se poate vorbi, pentru această primă perioadă, de o „coroziune incipientă", respectiv, de „coroziune staționară", în cea de-a doua perioadă.

În cazul tuturor aliajelor studiate, comportarea la coroziune a probelor turnate și laminate este aproape identică.

Deosebiri mai semnificative s-au observat în cazul plumbului pur (tabelul 1 și fig. 2), cînd s-au obținut cele mai mari viteze de coroziune, în toate mediile testate, față de celelalte aliaje.

În figura 3, s-a prezentat variația pierderii în greutate a aliajului (4), în funcție de timpul expunerii.

Se constată o creștere foarte mică a vitezei de coroziune în comparație cu aliajul (1) deși, în acest caz, există numai 2,4% Sb față de 8,27 Sb cît are aliajul (1), ceea ce ar fi trebuit să conducă la o creștere mult mai pronunțată a vitezei procesului corosiv. Explicația constă în faptul că în acest aliaj (4) există



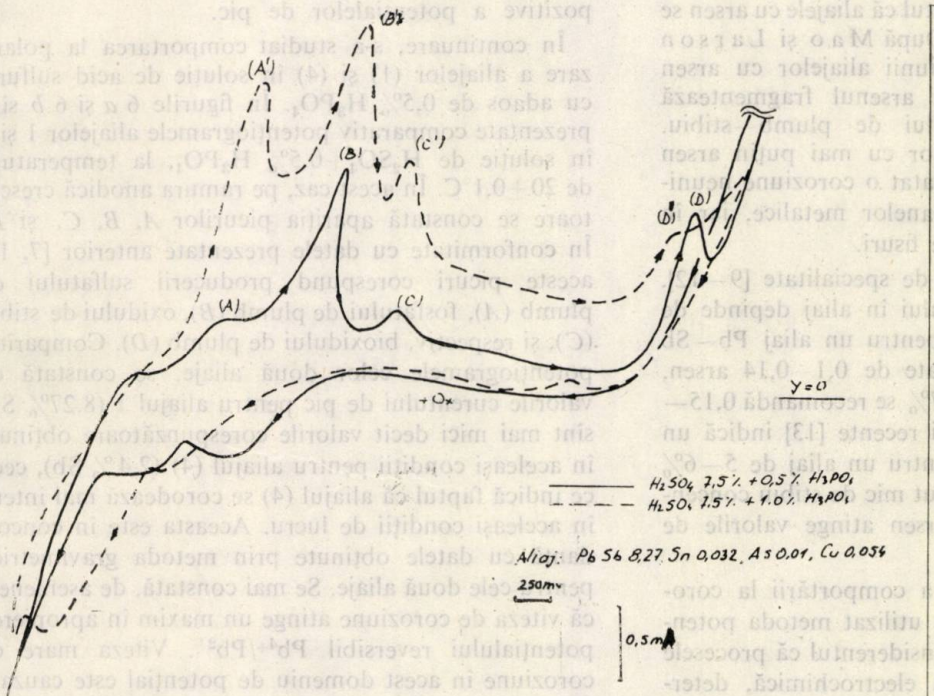


Fig. 6*a*. Voltamograme obținute pe probe din aliajul 1 în:
——— electrolit H_2SO_4 7,5% + 0,5% H_3PO_4; – – – – electrolit H_2SO_4 7,5% + 1,0% H_3PO_4.

Fig. 5. Voltamograme caracteristice pentru Pb 99,985% în soluție H_3PO_4 1,05 g/cm³. Viteza de baleiaj a potențialului v = 10m V/min. Cifrele de pe curbe reprezintă ciclurile succesive.

seleniu 0,03% și As 0,2%. Cercetări metalografice [2] au evidențiat faptul că adaosurile de seleniu conduc la o granulație fină a aliajelor, ceea ce le conferă o rezistență mărită la coroziune, lucru constatat și de autori în urma determinărilor experimentale. Rezistența mărită la coroziune a aliajului (4) este determinată și de prezența arseniului într-o concentrație mai mare, și anume, 0,2%.

Din figura 3, se remarcă faptul că un adaos de 2% H_3PO_4 în electrolit accentuează coroziunea. În acest caz, se constată că pe tot domeniul de timp prezentat, pierderea în greutate are o variație lineară. S-a constatat, de asemenea, că, la creșterea temperaturii, coroziunea aliajelor se accentuează, mai ales

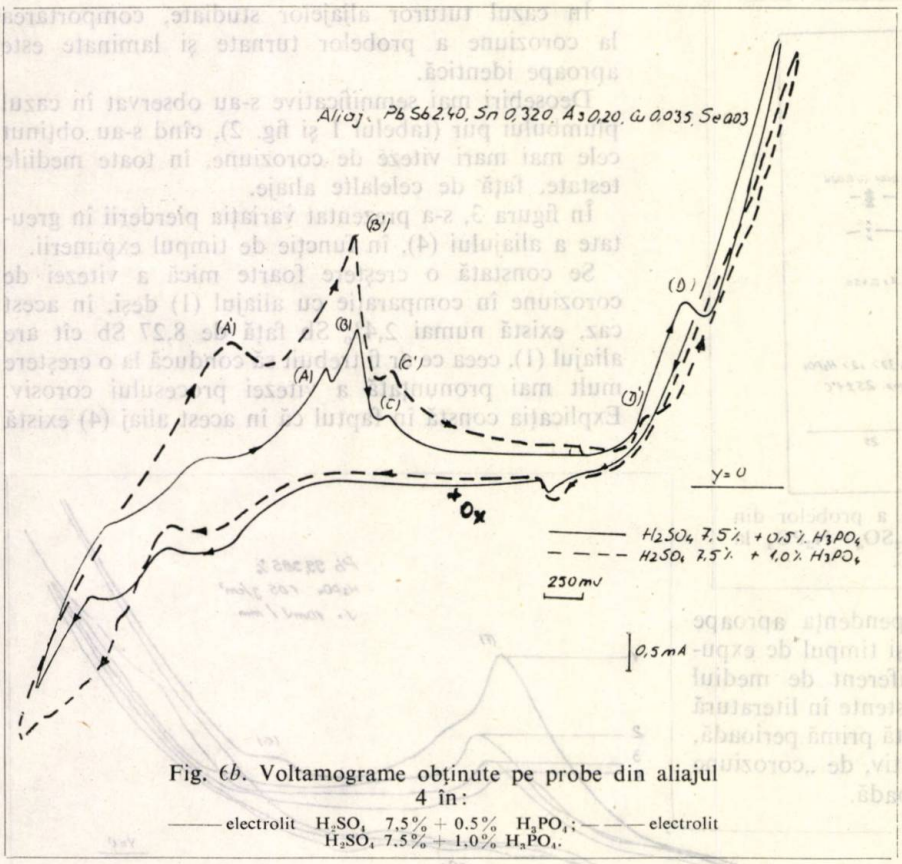


Fig. 6*b*. Voltamograme obținute pe probe din aliajul 4 în:
——— electrolit H_2SO_4 7,5% + 0,5% H_3PO_4; — — — electrolit H_2SO_4 7,5% + 1,0% H_3PO_4.

cînd în mediul corosiv se adaugă și acid fosforic. Prezența unei cantități sporite de arsen în aliajele (2) și (3) conferă acestora o rezistență apreciabilă la coroziune în comparație cu aliajele (1) și (4) (fig. 4 și tabelul 1). Analiza metalografică a microstructurii probelor corodate a relevat faptul că aliajele cu arsen se corodează destul de uniform. După M a o și L a r s o n [12], acest caracter al coroziunii aliajelor cu arsen se complică prin faptul că arsenul fragmentează structura dendridică a aliajului de plumb—stibiu. În cazul plumbului și aliajelor cu mai puțin arsen (în special aliajul 1) s-a constatat o coroziune neuniformă a suprafețelor eșantioanelor metalice, iar în unele cazuri chiar apariția de fisuri.

După datele din literatura de specialitate [9—12], concentrația optimă a arsenului în aliaj depinde de conținutul de stibiu. Astfel, pentru un aliaj Pb—Sb 4,5% se recomandă o cantitate de 0,1—0,14 arsen, iar pentru un aliaj Pb—Sb 7% se recomandă 0,15—0,19% As. Experimentări mai recente [13] indică un conținut de 0,1—0,2% As pentru un aliaj de 5—6% Sb, iar pentru aliaje cu conținut mic de stibiu concentrația recomandată pentru arsen atinge valorile de 0,15—0,30%.

Pentru testarea accelerată a comportării la coroziune a probelor studiate, s-a utilizat metoda potențiodinamică. Pornind de la considerentul că procesele de coroziune sînt de natură electrochimică, determinarea și interpretarea dependenței curent—funcție de potențial, la modificarea controlată a potențialului, poate fi folosită pentru a prevedea comportarea aliajelor studiate într-un mediu real.

În figura 5, sînt prezentate curbele de polarizare a plumbului pur în soluție de H_3PO_4 de densitate 1,05 g/cm^3, la temperatura de 20±0,1°C. Electrodul de plumb a fost supus unei balerieri continue a potențialului, obținîndu-se mai multe cicluri. Cifrele de pe fiecare curbă din figura 5 indică numărul de ordine al ciclului efectuat. Analizînd aceste potențiograme, se constată că pe ramura anodică se obține un pic (*A*) situat în domeniul de potențial cuprins între —200 și 0 mV (față de $Hg/Hg_2SO_4/SO^{2-}$). În conformitate și cu alte date prezentate anterior [7] picul (*A*) corespunde formării fosfatului de plumb.

Fosfatul de plumb formează pe electrod un strat afînat care protejează doar parțial suprafața electrodului (valoarea curentului în zona transpasivă este apreciabilă) și care permite, la deplasarea potențialului spre valori mai pozitive, desfășurarea unei alte reacții anodice $Pb^{2+} - 2\,e \rightarrow Pb^{4+}$, corespunzătoare picului (*B*). Se remarcă faptul că, în timpul ciclării, straturile de fosfat de plumb devin tot mai compacte și mai aderente (valoarea medie a curentului de pic scade) producîndu-se și o deplasare spre valori mai pozitive a potențialelor de pic.

În continuare, s-a studiat comportarea la polarizare a aliajelor (1) și (4) în soluție de acid sulfuric cu adaos de 0,5% H_3PO_4. În figurile 6 *a* și 6 *b* sînt prezentate comparativ potențiogramele aliajelor 1 și 4 în soluție de H_2SO_4+0,5% H_3PO_4, la temperatura de 20±0,1°C. În acest caz, pe ramura anodică crescătoare se constată apariția picurilor *A*, *B*, *C*, și *D*. În conformitate cu datele prezentate anterior [7, 14] aceste picuri corespund producerii sulfatului de plumb (*A*), fosfatului de plumb (*B*), oxidului de stibiu (*C*), și respectiv, bioxidului de plumb (*D*). Comparînd potențiogramele celor două aliaje, se constată că valorile curentului de pic pentru aliajul 1 (8,27% Sb) sînt mai mici decît valorile corespunzătoare obținute în aceleași condiții pentru aliajul (4) (2,4% Sb), ceea ce indică faptul că aliajul (4) se corodează mai intens în aceleași condiții de lucru. Aceasta este în concordanță cu datele obținute prin metoda gravimetrică pentru cele două aliaje. Se mai constată, de asemenea, că viteza de coroziune atinge un maxim în apropierea potențialului reversibil Pb^{4+}/Pb^{2+}. Viteza mare de coroziune în acest domeniu de potențial este cauzată de creșterea *p*H-ului în interiorul peliculei de coroziune, formată fie din sulfați și fosfați bazici de plumb, fie din bioxid de plumb și care nu mai asigură o protecție suficientă suprafeței electrodului de plumb.

Concluzii

În soluțiile de acid sulfuric cu și fără adaos de acid fosforic plumbul pur prezintă viteza de coroziune cea mai mare în comparație cu celelalte aliaje studiate.

Creșterea conținutului de stibiu din aliaje produce diminuarea coroziunii în toate cazurile studiate. Un rol important în diminuarea coroziunii îl au, de asemenea, unele elemente de aliere ca seleniul și arsenul.

Adaosurile de acid fosforic au dus în toate cazurile la accentuarea procesului de coroziune.

Creșterea timpului de imersie duce la micșorarea indicilor gravimetrici și de penetrație, datorită peliculelor protectoare de sulfați și fosfați ce se formează pe suprafața eșantioanelor metalice.

Bibliografie

1. HARRISON, J. P. și SMALE, C. P., Electrochimica Acta, **25**, 1980, p. 1165.
2. ALTPETER, E., HEUBNER, U. și REINERT, M., Werkstoffe Korrosion, **31**, 1980, p. 515.
3. GRÄFIN, H. și KURON, D., Werkstoffe Korrosion, **21**, 1970, p. 3.
4. ABDUL AZIM, A. A., EL-SOBKI și KHEDR, A. A., Corrosion Science **17**, 1977, p. 415.
5. PAVLOV, D., Electrochimica Acta, **13**, 1968, p. 2051.
6. MATEESCU, A., MARINESCU-CRUCEANU, L., Rev. Chim. (Bucuresti), **32**, nr. 7, 1981, p. 688.
7. STERNBERG, S., MATEESCU, A., Rev. Chim. (București), 35, nr. 8, 1984, p. 732
8. WEISSBACH, H., Werkstoffe Korrosion, **15**, 1964, p. 555.
9. PETZEL, B. și STOLBERG, S., Metall, **20**, 1966, p. 846.
10. MAHATO, B. K., J. Electrochem. Soc., **126**, 1979, p. 365.
11. MATEESCU, A. G. și STERNBERG, S., Rev. Chim. (București), 33, nr. 3, 1982, p. 243.
12. MAO, G. W. și LARSON J. G., Metallurgia, **78**, nr. 470, 1968, p. 236
13. DASOIAN, M. A. și AGNF, I. A., Sovremenaia teoria sintovogo accumuliatora, Ed. Energia, Leningrad, 1975.
14. STERNBERG, S., BRÂNZOI, V., APĂTEANU, L. și MATEESCU, A., Rev. Chim. (București), 34, nr. 6, 1983, p. 583.

Intrat în redacție: 29.III.1984

recenzii

I. V. KIRILIUS: Electrocataliticeskoe gidrirovanie. **Hidrogenare electrocatalitică** Ed. „Nauka" Kazahskoe S.S.R., Alma-Ata. 1981, 133 pag.

Metoda hidrogenării electrocatalitice reprezintă o îmbinare a reducerii electrolitice cu hidrogenarea catalitică, în prezența metalelor din grupa a VIII-a, în stare solidă și activate de un cîmp magnetic exterior sau un cîmp electromagnetic. În acest domeniu de cercetare, pe plan mondial, prioritatea o dețin lucrările cercetătorilor sovietici. În acest sens poate fi remarcată monografia lui A. P. Tomilov și a colaboratorilor săi care grupează un bogat material experimental în domeniul hidrogenării electrocatalitice. Utilizarea acestei metode în sinteza organică determină o intensificare a procesului de hidrogenare, o mărire a gradului de utilizare a hidrogenului, în comparație cu metoda hidrogenării catalitice și, de asemenea, o stereoselectivitate mai mare în produși de reacție. Prima parte a cărții descrie problemele teoretice generale ale electrocatalizei. Sînt arătate asemănările și deosebirile dintre procesele electrochimice și cele catalitice și se pun în evidență criteriile ce stau la dispoziție pentru a putea compara între ele sistemele electrocatalitice. În continuare, sînt prezentați parametrii de lucru ai unei celule de electrocataliză și sînt descrise caracteristicile catalizatorilor și electroliților utilizați în această nouă metodă tehnologică de hidrogenare a substanțelor organice. Un rol deosebit îl joacă în cadrul electrocatalizei activarea electrozilor și a catalizatorului cu ajutorul cîmpului magnetic exterior sau a cîmpului electromagnetic.

Interesul practic al cărții recenzate se remarcă prin prezentarea detaliilor constructive ale unui electrolizor de laborator pentru hidrogenare cu catalizator de nichel activat de un cîmp magnetic exterior și ale unui utilaj pilot pentru procese electrocatalitice la scară semiindustrială.

În partea a doua, se descriu cîteva rezultate experimentale obținute pe diverse sisteme electrocatalitice.

În acest sens, au fost studiate influențele exercitate de natura catalizatorului, starea electronică a hidrogenului, concentrația în substanța organică, potențialele de electrod ale catalizatorului și electrozilor, precum și de către gradul de activare magnetică a acestora, asupra vitezei de hidrogenare.

O importanță deosebită este acordată proceselor nedorite de polarizare a electrozilor. Fenomenul de polarizare este influențat, în mare măsură, de natura catolitului și anolitului, de produșii secundari rezultați din reducerea electrocatalitică a substanței organice, de temperatura de lucru, precum și de alți factori aleatori.

În partea a treia, se trec, în revistă în mod sistematic, principalele clase de substanțe organice asupra cărora s-a acționat de către cercetători, prin procedeul hidrogenării electrocatalitice. Ținînd seama de caracteristicile fizico-chimice ale procesului electrocatalitic, se pot reduce, în acest fel, numai substanțele organice care sînt solubile în apă, acizi sau alcalii. Printre primele substanțe organice supuse hidrogenării electrocatalitice au fost alcoolii acetilenici, obținuți prin reacția Favorski. La reducerea acestora, se obțin alcooli saturați. Prin același procedeu de reducere, diolii acetilenici trec în dioli saturați. În aceste cazuri, există posibilitatea, la ambele clase de substanțe, să se deceleze printre produșii de reacție și alcooli și dioli cu duble legături.

Prin hidrogenarea electrocatalitică a cetonelor, se obțin hidrocarburi saturate, alcooli secundari și dioli de tipul pinacolilor.

Un exemplu aparte îl constituie oxidul de mesitil, care, prin hidrogenare electrocatalitică, trece în 2-metil-4-butanonă și 2-metil-4-butanol, dar în acest caz pot avea și ruperi reductive de legături moleculare, obținîndu-se acetonă și alcool *terț*-butilic.

O interesantă aplicație practică a electrocatalizei este aminarea reductivă a grupei carbonil din aldehide și cetone. În acest caz, se lucrează în soluție amoniacală și, în funcție de raportul molar, amoniac, aldehidă sau cetonă, rezultă un procent mai mare sau mai mic de amină primară, alături de alcool primar sau secundar. De asemenea, nitrilii pot fi reduși electrocatalitic la amine primare. Reducerea grupei nitro poate fi condusă, după necesități, la amina respectivă sau la produșii intermediari ai reducerii, în funcție de mediul de reacție folosit. Astfel, anestezina se obține din esterul etilic al acidului *p*-nitrobenzoic, prin reducere electrocatalitică în mediu acid. Au fost încercate hidrogenări electrocatalitice și la sisteme heterociclice. În carte se dau ca exemple: piridina, indolil-hidantoina și benzalhidantoina.

Autorul cărții a folosit și studiat un bogat material bibliografic, ce este reprezentat de un număr de 294 citate de literatură de specialitate.

Lucrarea recenzată prezintă un interes deosebit prin abordarea unei problematici științifice și tehnologice de strictă actualitate și se adresează inginerilor chimiști din industria chimică și cercetătorilor chimiști din domeniul electrochimiei organice.

F. IORDACHE

ALA NICOLESCU
SORIN DUMITRU ILIE

Radiotermoluminescența aplicată la determinarea energiilor transferate prin intermediul defectelor și rolul acestora în actul catalitic

C.Z.:66.097.1

Prin metoda de radiotermoluminescență (RTL) s-au determinat energiile emise prin intermediul defectelor conținute în catalizatori și acestea au fost corelate cu activitatea catalitică. S-a obținut o corelație directă între energia emisă de defectul implicat și energia de activare reală a catalizatorilor. Se semnalează, pentru prima dată, o cuplare radiativă între catalizator și reactant, aducîndu-se o contribuție la lămurirea actului catalitic prin intermediul modelului prezentat.

The energies released through the deffects of catalysts were determined by the radiothermal luminiscence (RTL) method and they were correlated with the catalytic activity. A direct correlation between the energy released by the respective deffect and the real activation energy of catalysts is made. For the first time, a radiative coupling between catalyst and reactant is evidenced, thus contributing to the clearing of the catalytic act by means of the model presented.

Методом радиотермолюминисценции (РТЛ) определялись энергии, испускаемые посредством дефектов, содержащихся в катализаторах. Эти энергии коррелировались с каталитической активностью. Была получена прямая корреляция между энергией, испускаемой учитываемым дефектом и реальной энергией активации катализаторов. Впервые найдено радиактивное сочетание катализатор-реагент, что составляет определенный вклад в понимание каталитического акта при помощи представленной модели.

Actul catalitic, în esență, este actul de activare a moleculelor de reactant, iar catalizatorul poate fi definit ca un agent de activare [1].

După cum se știe, într-o reacție chimică, reactanții suferind perturbări (extensiuni, flexiuni, rotații, excitații etc.) se activează, iar moleculele lor activate se transformă în produșii de reacție respectivi. Aceste perturbări, atît în etapele intermediare, cît și în cele finale, micșorează mărimea energiei totale a sistemului, mărime care depinde de distanțele interatomice și de proprietățile orbitalilor atomilor participanți la reacție. Un catalizator multiplică posibilitățile de legătură și procură o nouă cale de reacție, deseori cu energie de activare mai mică, prin aportul de orbitali adiționali [2].

Prin evaluarea mărimilor energiei de activare a unor reacții, s-a constatat că aceasta este mai mică decît suma energiilor legăturilor care se rup, adică, la deplasarea pe coordonata de reacție, o parte din energia necesară pentru ruperea legăturilor vechi este compensată de energia eliberată la formarea celor noi. Această diferență poate fi exprimată prin gradul de compensare [3], definit astfel:

$$\chi = \frac{\sum D_i - E}{\sum D_i}$$

unde E este energia de activare și ΣD_i — suma energiilor legăturilor care se rup.

Acest grad de compensare determină reactivitatea substanțelor în raport cu reacția examinată și depinde de structura electronică a reactanților și a produșilor de reacție, de modificarea distanței și unghiurilor de valență la formarea complexului activat. Rolul catalizatorului este de a mări gradul de compensare prin interacțiunea lui cu reactantul, intrînd în compoziția complexului activat al reacției.

Mărirea gradului de compensare sub acțiunea catalizatorului se realizează prin orientarea optimă a reactanților la cuplarea lor cu catalizatorul, facilitarea prin catalizator a tranzițiilor electronice, polarizarea moleculelor de reactant, migrarea unor atomi sau grupe de atomi. Pentru aceasta, catalizatorul trebuie să posede, pe lîngă o anumită geometrie a suprafeței, și un exces de energie liberă, exces asigurat, în principal, prin structura sa de defecte [4—6].

Dr. chim. ALA NICOLESCU, Institutul de Cercetări Chimice — București, Centrul de Chimie Fizică.
Dr. chim. SORIN DUMITRU ILIE, Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Industria Electrotehnică — București.

În această lucrare s-a urmărit să se pună în evidență structura energetică a defectelor unui catalizator folosind metoda de radiotermoluminescență, rezultatele acestui studiu, corelarea cu activitatea catalitică și concluziile fiind prezentate în cele ce urmează.

Partea experimentală

Pentru obținerea datelor de radiotermoluminescență, cît și pentru efectuarea reacției catalitice în cîmp de radiații au fost utilizate instalații de iradiere gama ^{60}Co și ^{137}Cs. Dozimeria a fost efectuată cu ajutorul dozimetrului radiotermoluminiscent MgF_2 : Mn/teflon [7].

Măsurătorile de radiotermoluminescență au fost efectuate cu un aparat (ATL-1) construit în laborator, cu domeniul de explorare a emisiilor RTL cuprins între temperatura ambiantă și 360°C, avînd posibilitatea înregistrării și integrării curbelor de strălucire [8].

Metoda de radiotermoluminiscență (RTL) face posibilă, după iradierea prealabilă a probelor cu doze la care nu se produc modificări structurale decelabile în catalizator, developarea structurii energetice a defectelor preexistente în acesta. Prin prelucrarea curbelor de strălucire obținute, pot fi caracterizate: energia de capturare a purtătorilor de sarcină (E), factorul de frecvență (f_0), care exprimă probabilitatea de eliberare a acestora, intensitatea emisiei la o anumită temperatură, cît și temperatura maximului defectului respectiv pus în evidență (T_{max}).

După cum se știe, activitatea catalitică depinde, în primul rînd, de compoziția chimică a catalizatorului și, apoi, de biografia acestuia. Deoarece radiotermoluminescența este determinată de acești factori, este normal ca fiecare catalizator particular să prezinte spectre de strălucire specifice. S-a considerat mai interesant să se obțină informații noi privind un catalizator cu aceeași compoziție chimică, dar care să prezinte o biografie diferită.

De aceea, în acest studiu, în sensul celor expuse, s-a ales o serie de alumine catalitic active, care au fost analizate prin metoda RTL, alumine preparate în laborator în condiții diferite și caracterizate din punct de vedere structural și catalitic [9—11].

Aluminele catalitic active au fost preparate prin metoda mecanotopochimică [12] și au fost notate astfel: TC (pentru care s-a folosit materia primă, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$); TA [din $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] și TS [din $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$], iar indicii însoțitori arată temperatura finală de calcinare a aluminei respective.

Pentru fiecare alumină, s-a înregistrat curba de strălucire, care reprezintă graficul variației intensității radiației emise în funcție de temperatura de încălzire a probei, în prealabil iradiată. Pentru exemplificare, în figura 1 sînt reprezentate curbele de strălucire a două alumine notate TA_{700} și TA_{900}, care se deosebesc, din punctul de vedere al sintezei, prin tratamentul termic final la care au fost supuse, 700, respectiv, 900°C. Aceste curbe de strălucire evidențiază faptul că energia defectelor existente în cele două alumine este diferită.

Prin înregistrarea curbelor de strălucire a seriei de alumine amintite și prin prelucrarea acestora s-au obținut datele reprezentate în tabelul 1, din care se

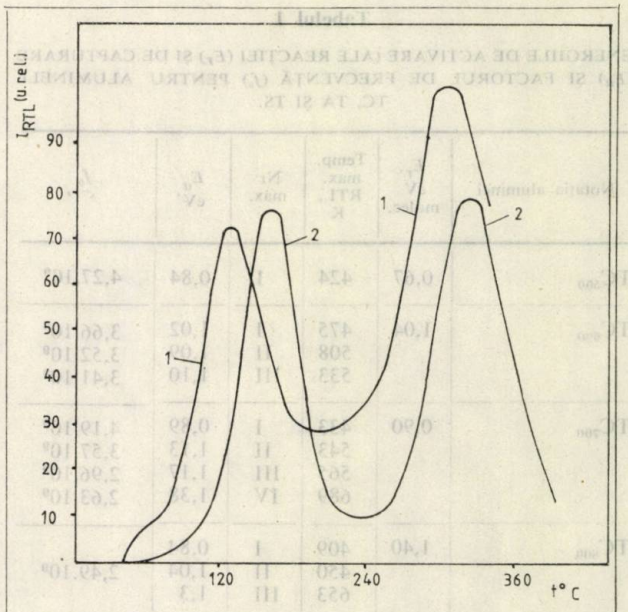


Fig. 1. Curbele de strălucire a unor alumine active: *1* — TA_{700}; *2* — TA_{900}.

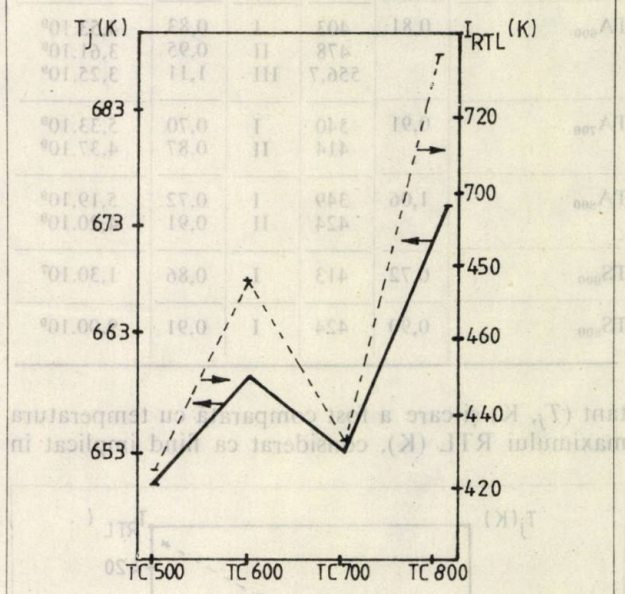


Fig. 2. Variația T_J și a temperaturii maximelor de RTL (T_{RTL}) în funcție de temperatura de calcinare, pentru aluminele tip TC.

remarcă că atît natura materiei prime, cît și tratamentul termic se manifestă printr-o variație a energiei defectelor, ca număr și/sau ca intensitate. Această variație a energiei defectelor se datorește aranjamentului structural diferit al precursorului aluminei, care în cursul tratamentelor termice suferă diverse transformări de fază, care conduc la un conținut diferit de defecte.

În vederea stabilirii unor corelații între proprietățile catalitice ale aluminelor analizate și datele obținute prin radiotermoluminescență, s-au cercetat variațiile activității aluminelor menționate în reacția de izomerizare a ciclohexenei în metilciclopentene. Ca măsură a activității catalitice a fost considerată temperatura catalizatorului la care se transformă 50% din reac-

Tabelul 1

ENERGIILE DE ACTIVARE (ALE REACȚIEI (E_r) ȘI DE CAPTURARE (E_a) ȘI FACTORUL DE FRECVENȚĂ (f_0) PENTRU ALUMINELE TC, TA ȘI TS.

Notația aluminei	E_r, eV molec.	Temp. max. RTL, K	Nr max.	E_a, eV	f_0, s^{-1}
TC_{500}	0,67	424	I	0,84	$4,27.10^9$
TC_{600}	1,04	475	I	1,02	$3,66.10^9$
		508	II	1,09	$3,52.10^9$
		533	III	1,10	$3,41.10^9$
TC_{700}	0,90	433	I	0,89	$4,19.10^9$
		543	II	1,13	$3,57.10^9$
		565	III	1,17	$2,96.10^9$
		689	IV	1,38	$2,63.10^9$
TC_{800}	1,40	409	I	0,84	
		450	II	1,04	$2,49.10^9$
		653	III	1,3	
TA_{500}	0,74	346	I	0,72	$5,28.10^9$
		427	II	0,88	$4,24.10^9$
TA_{600}	0,81	403	I	0,83	$4,53.10^9$
		478	II	0,95	$3,61.10^9$
		556,7	III	1,11	$3,25.10^9$
TA_{700}	0,91	340	I	0,70	$5,33.10^9$
		414	II	0,87	$4,37.10^9$
TA_{800}	1,06	349	I	0,72	$5,19.10^9$
		424	II	0,91	$4,20.10^9$
TS_{600}	0,72	413	I	0,86	$1,30.10^7$
TS_{800}	0,90	424	I	0,91	$9,00.10^9$

tant (T_j, K) și care a fost comparată cu temperatura maximului RTL (K), considerat ca fiind implicat în actul catalitic. Rezultatele sînt reprezentate în figurile 2 și 3, în care se pune în evidență un mers simbat între activitatea catalizatorului și energia defectelor considerate.

O corelație remarcabilă s-a obținut între energia de activare reală a reacției de izomerizare a ciclohexenei [10] și energia transferată de catalizator prin intermediul defectelor implicate în această reacție, ilustrată în figura 4 pentru zece probe de catalizatori cu biografii diferite.

În vederea clarificării modului cum reacționează catalizatorul cu un reactant, s-a studiat interacțiunea între alumina TA_{600} și 1-butenă, prin metoda de radiotermoluminescență. Curbele de strălucire a aluminei TA_{600} ca atare, cît și a acesteia în prezență de 1-butenă sînt prezentate în figura 5. Din această figură se

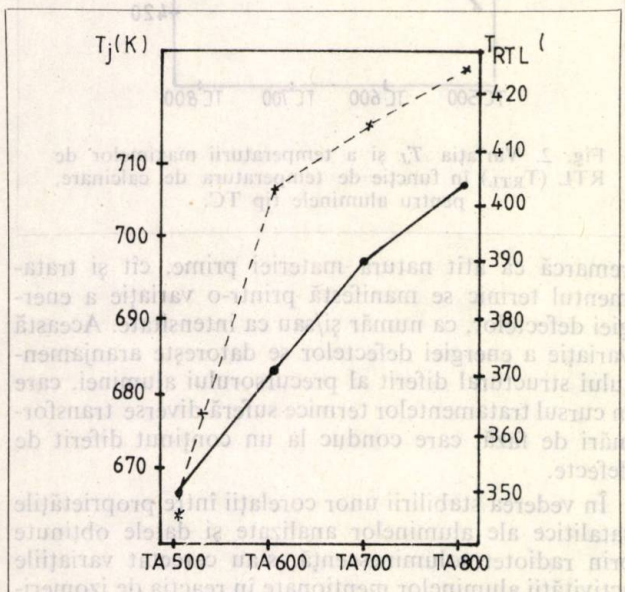


Fig. 3. Variația T_j și a temperaturii maximelor RTL (T_{RTL}) în funcție de temperatura de calcinare, pentru aluminele tip TA.

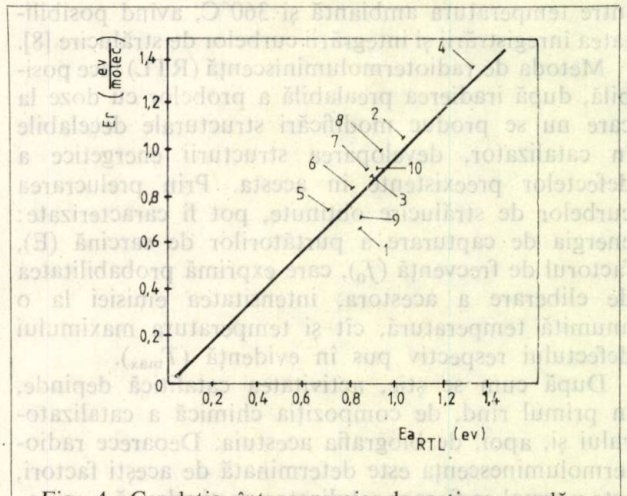


Fig. 4. Corelația între energia de activare reală a reacției de izomerizare a ciclohexenei (E_r) și energia de capturare a purtătorilor de sarcină (E_{RTL}) pentru aluminele de tipul:
1 — TC_{500}; *2* — TC_{600} *3* — TC_{700}; *4* — TC_{800}; *5* — TA_{500} TA_{600}; *6* — TA_{600}; *7* — TA_{700}; *8* — TA_{800}; *9* — TA_{600}; *10* — TS_{600};

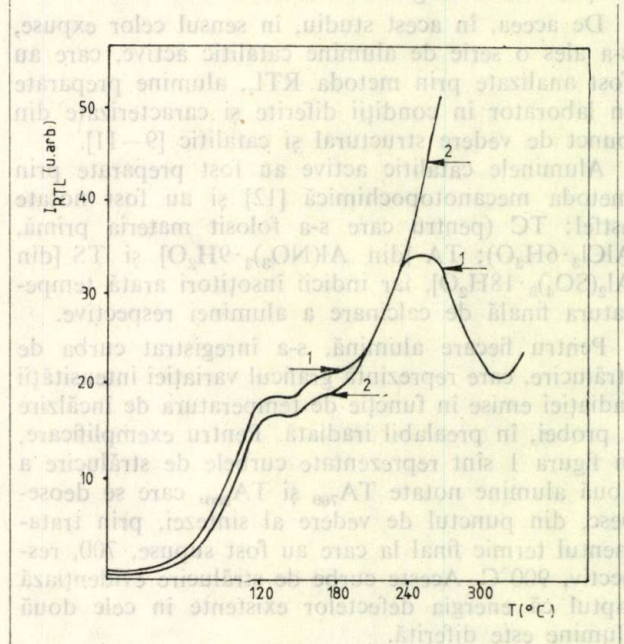


Fig. 5. Curbele de strălucire a catalizatorului alumina TA_{600}:
1 — vidat; *2* — după vidare s-a adăugat butena — 1.

Tabelul 2

DISTRIBUȚIA PRODUȘILOR OBȚINUȚI LA IZOMERIZAREA CATALITICĂ A 1-BUTENEI PE ALUMINA TA_{600}, LA 230°C.

Produși de reacție	neiradiat	iradiat
butena-1	49,1	38,6
cis-butena-2	30,0	36,3
trans-butena-2	20,9	25,1
total butene-2	50,9	61,4
raport cis/trans butene-2	1,44	1,45

constată că primele două maxime rămîn practic nemodificate, iar la temperatura corespunzătoare celui de-al treilea maxim se înregistrează o emisie deosebit de puternică (curba *2*, fig. 5). O asemenea cuplare radiativă catalizator—reactant nu a fost semnalată pînă în prezent în literatura de specialitate.

Întrucît temperatura la care se manifestă această cuplare radiativă (230°C) este în domeniul temperaturii la care 1-butena se izomerizează la 2-butene, s-a efectuat această reacție, în prezența și în absența radiațiilor ionizante ^{60}Co pe alumina TA_{600}. S-a lucrat în sistem dinamic, cu un strat de 12 ml catalizator, cu o viteză volumară de 15 h^{-1}, în intervalul de temperatură de la cea ambiantă pînă la 230°C, avînd ca reactant 1-butena pură.

La temperatura camerei, 1-butena nu s-a transformat nici în prezența și nici în absența radiațiilor. La 100°C, cantitatea de 2-butene (*cis* și *trans*) nu a depășit 1% și nu s-a observat formarea de produși de radioliză a butenei. Aceste rezultate sînt în concordanță cu datele existente în literatură [13, 14], care confirmă că, la un timp foarte mic de staționare în zona de iradiere, nu se obțin transformări semnificative induse de radiații ionizante, chiar la temperaturi de circa 400°C. Aceste radiații încarcă, însă, defectele preexistente în alumină. La 230°C, alumina TA_{600} devine catalitic activă, iar această temperatură corespunde și cu maximul unde se produce cuplarea radiativă a 1-butenei cu alumina TA_{600} (fig. 5). În aceste condiții, s-au obținut rezultatele prezentate în tabelul 2.

Pentru obținerea acestor date s-au efectuat cîte trei seturi de experiențe, fiecare set de valori corespunzînd unei medii de circa 20 analize ale produșilor de reacție.

În condițiile de reacție în care s-a lucrat, nu s-a observat formarea izobutenei, fapt ce este în concordanță și cu alte lucrări [15]. În prezența cîmpului de radiații gama, s-a observat o creștere a activității catalitice cu circa 10%. Dozele de iradiere folosite nu au condus la obținerea de produși de radioliză decelabili, astfel că mărirea randamentului de izomerizare se produce prin intermediul încărcării suplimentare a defectelor preexistente, ca urmare a iradierii.

Metoda de radiotermoluminescență oferă posibilitatea de a pune în evidență structura energetică a defectelor unui solid care sînt capabile să captureze purtători de sarcină. „Developarea" la temperaturi joase a acestor defecte poate servi ca un nou parametru la caracterizarea catalizatorilor.

Defectele preexistente în rețeaua unui catalizator sau suport, formate în timpul sintezei și care depind de natura chimică a precursorilor, de maturare, dopare, tratamente termice etc., pot să captureze, la o temperatură dată, un anumit număr de purtători de sarcină, care este proporțional cu numărul de defecte sau locuri disponibile. Această încărcare reclamă o energie termică mai mică decît cea necesară saltului direct al purtătorilor de sarcină în banda de conducție, dar, în același timp, suficientă pentru descărcarea purtătorilor de sarcină ajunși pe defectul respectiv. Pe cale termică, descărcarea are loc concomitent cu încărcarea defectelor, deoarece, pentru o temperatură dată, probabilitatea de scăpare a purtătorilor de sarcină este mai mare sau egală cu cea de capturare. În acest mod, se ajunge la un echilibru încărcare—descărcare, catalizatorul devenind un generator radiativ (prin intermediul fononilor, excitonilor, fotonilor, etc.) a cărui energie este corespunzătoare distanței energetice: defect—nivel de recombinare.

Energia radiativă astfel apărută, specifică pentru fiecare tip de defecte, poate fi preluată de moleculele de reactant chemisorbite pe suprafața catalizatorului. Iradierea la doze inferioare celor necesare unui proces important de radioliză încarcă defectele cu purtători de sarcină, pe o cale diferită de cea termică, pentru că energia necesară saltului purtătorilor de sarcină este cedată prin interacțiunea solidului cu radiațiile ionizante. În acest fel, se pot suplimenta tranzițiile realizate pe cale termică.

Una dintre etapele necesare decurgerii procesului catalitic este chemosorbția reactanților, care este determinată atît de proprietățile suprafeței catalizatorului, cît și de proprietățile reactantului. La chemosorbție, se degajă energia corespunzătoare labilizării legăturilor din molecula de reactant și se realizează legături noi: strat—moleculă deformată. Pentru transformarea reactanților chemosorbiți în produși de reacție, este necesară o cantitate de energie specifică pentru ruperea unei anumite legături din complexul de suprafață, format prin chemosorbție. Această energie specifică, care va determina calea de reacție (selectivitatea) va fi dată de catalizator prin intermediul structurii de defecte pe care au loc tranzițiile induse termic, analog cu acțiunea laserului sau sursei de lumină monocromatică, în cazul transformărilor fotochimice, cu deosebirea că energia cuantificată pe care catalizatorul o transferă nu se află obligatoriu în domeniul vizibil sau ultraviolet, ci poate fi și sub acest domeniu.

Energia termică transferată prin intermediul tranzițiilor specifice structurii defectelor din solid, fiind rezonantă cu cea necesară transformării moleculelor chemosorbite, este utilizată cu un randament maxim, astfel încît energia totală necesară reacției catalitice va fi mai mică decît în cazul unui proces termic.

Prin urmare, se poate considera catalizatorul ca avînd o funcție dublă, și anume: a) de formare a complexului de suprafață prin chemosorbția reactanților și b) de transformator de energie termică în energie radiativă specifică tipului de defect implicat în cataliză.

Schematic, un proces catalitic poate fi reprezentat conform figurii 6, în care etapa 1 este cea de difuziune

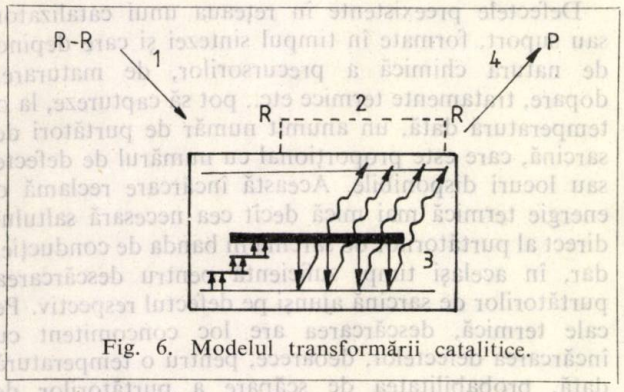


Fig. 6. Modelul transformării catalitice.

a reactanților spre suprafața catalizatorului. Etapa 2 constă din chemosorbția reactantului cu formarea complexului de suprafață. Etapa 3 reprezintă acțiunea cuantelor emise, prin intermediul structurii specifice de defecte a catalizatorului, necesară decuplării complexului de tranziție de pe suprafață și transformării lui în produși de reacție. Etapa 4 constă din difuziunea produșilor de reacție în volum, etapă nedeterminantă pentru procesul catalitic.

Sinteza unui catalizator cu o bună activitate și selectivitate constă în realizarea concordanței optime între capacitatea sa de chemosorbție (labilizare, așezare geometrică) și energia și numărul cuantelor (care depinde de structura internă de defecte a catalizatorului) specifice pentru reacția considerată. Prin aceasta se clarifică de ce suportul unui catalizator nu este indiferent, deoarece el contribuie la apariția, dispariția, intensificarea sau modificarea nivelurilor unor defecte, al căror rol a fost descris.

Modelul teoretic propus (fig. 6), fără a-l considera general valabil, poate contribui la explicarea calitativ nouă a unor proprietăți catalitice, precum și la modificarea acestor proprietăți prin intermediul structurii de defecte, care, în principal, depinde de biografia unui catalizator. Acest model nu exclude interpretările cunoscute ale actului catalitic, ci contribuie la lărgirea lor și în special, explică selectivitatea unui catalizator.

Bibliografie

1. JUNGERS, J. C., BALACEANU, J., Cousemmant. „Cinétique chimique appliquée, VII, Ed. Technip. Paris, 1958, p. 387
2. DOWDEN, D. A., Ligand Field Approach Industrial Selection of Catalysts, School of Catalysis, Venice, 1971
3. BORESCOV, G. K. Jurn. Him. Obșcest. Mendeleeva, **22**, nr. 5, 1977, p. 495
4. ROGHINSKI, S. Z. „Electronie eavlenia v gheteroghenom katalize" Izd. Nauka, Moscova, 1975
5. * * * Akad. Nauk SSSR, „Problemî electrokatăliza", Izd. Nauka, Moscova, 1980
6. KRÎLOV, O. V. „Katalix nemetalami", Izd. Himiia, Leningrad, 1967.
7. ILIE, S. D. „Acțiunea radiațiilor nucleare asupra catalizatorilor solizi" Teză de doctorat, București, 1982
8. PĂUN, J., JIPA, S., ILIE, S. D. Radiochem. Radioanal. Lett. **24**, nr. 4, 1976, p. 263
9. NICOLESCU, A., „Contribution to the Synthesis and Characterization of Active Aluminas", Conferință Belgrad, 1973
10. UDREA, M. „Relații între activitatea și proprietățile fizico-structurale ale catalizatorilor tip Al_2O_3 preparați prin metoda mecanotopochimică" Teză de doctorat, București, 1977.
11. HURIEH, Y. „Catalizatori promotați și studiul procesului de reformare a hidrocarburilor", Teză de doctora, București, 1979
12. NICOLESCU, I. V. Brevet R.S.R. nr. 65050, 1973 și 58724, 1974
13. HAMMAND, G. S., LEERMOKERS, P. A., TURO, M. J. Am. Chem. Soc. **83**, 1961, p. 7
14. JATO, J., KIKUKI, K., TANAKA, M. J. Phys. Chim. **67**, nr. 1, 1963, p. 239
15. JAROV, J. M., PANCENKOV, G. M., VOLOHOVA, G. S. „Izomerizațiia olefinov", Izd. Himia, Moscova, 1977.

Intrat în redacție: 27.VI.1984

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Rh. Rhodium. Supplement Volume B2. Coordination Compounds with O- and N-Containing Ligands. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Rh. Rodiu. Volum suplimentar B2. Compuși coordinativi cu liganzi care conțin oxigen și azot.** Springer Verlag, Berlin, 1984, 323 pag.

Tratatul Gmelin de chimie anorganică tratează combinațiile rodiului în trei volume. Primul volum din seria B a prezentat compușii considerați simpli (săruri etc.), precum și unele combinații coordinative cu liganzi oxo, hidroxo, aquo, sulfato, carbonato, fosfato. Volumul suplimentar B2 continuă tratarea combinațiilor coordinative cu oxigen, între care cei mai numeroși sînt complecșii cu liganzi carboxilici și beta-dicetonici.

Primul capitol, „Complecși cu liganzi conținînd oxigen", cuprinde complecșii carboxilici, ale rodiului. Rodiul formează un număr de oxa-lato-complecși, conținînd anionul $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$, precum și di- sau monooxalato complecși. Chimia complecșilor rodiului cu acizi monocarboxilici este dominată de derivații binucleari ai rodiului divalent, care conțin gruparea $Rh_2(O_2CR)_4$, liberă sau, mai frecvent, asociată cu grupări suplimentare, sub formă de aducți $Rh_2(O_2CR)_4L_2$ (L = li-gand donor) sau anioni $[Rh_2(O_2CR)_4X_2]^{2-}$ (X = anion monovalent). Această grupare se remărca printr-o structură deosebită, care conține legături multiple rodiu-rodiu și punț carboxilice între atomii de rodiu numită „structură lanternă". Marea varietate a acestor compuși provine din posibilitatea de a schimba ligandul L, fără a afecta stabilitatea grupării binucleare. Au fost preparați asemenea complecși cu un număr mare de acizi carboxilici.

Rodiul trivalent are tendința de a forma complecși trinucleari, cu un atom de oxigen tricoordinat, situat în centrul unui triunghi format din trei atomi de rodiu, legați între ei prin cîte două punți carboxilice. Compoziția $Rh_3O(O_2CR)_6L_3$, unde L = H_2O, bază organică, fosfină, reflectă această modalitate întrucîtva neobișnuită. În același subcapitol, sînt prezentați complecșii cu liganzi aminocarboxilici, dintre care unii au fost testați în terapia cancerului cu unele rezultate promițătoare. Un număr însemnat de lucrări publicate se referă la complecșii rodiului cu EDTA și liganzii înrudiți.

Derivații cu beta-dicetone (acetilacetonați și compuși înrudiți) reprezintă o altă clasă importantă de combinații coordinative ale rodiului. Se cunosc și au fost studiați atent compușii neutri ai rodiului trivalent, de tipul $Rh(acac)_3$, importanți în reacții catalitice.

Capitolul al 2-lea prezintă complecșii rodiului cu liganzi care conțin azot. Un număr însemnat de complecși cu monoxid de azot, descriși în literatură, reflectă un interes particular pentru această clasă de combinații, datorită, mai ales, structurii neobișnuite a mai multor reprezentanți. Printre cei mai exotici se pot cita $Rh(NO)(PF_3)_3$, $Rh(NO)(PR_3)_3$, $Rh(NO)(SO_2)(PR_3)_2$ și alții. În ultimii ani, s-au preparat și complecși tionitrosilici, care conțin ligandul NS, de exemplu, $Rh(NS)(PR_3)_2Cl_2$. Sînt apoi prezentați complecșii cu liganzi nitro, nitrili, hidrazine și amoniac, amine organice, etilendiamină, trietilentetramină, tetramine macrociclice, dimetilglioximă, biguanidină, porfirine, ftalocianine, pirazolilborați, piridină, bipiridil, ortofenantrolină, nucleoside, baze Schiff și numeroși alți compuși cu azot.

Volumul este opera unui colectiv de autori din Marea Britanie (W. P. Griffith, J. A. Mc Cleverty și S. D. Robinson) cunoscuți pentru contribuțiile lor anterioare la chimia coordinativă, în general, și la cea a metalelor nobile, în special. Volumul constituie o sursă deosebit de utilă pentru cercetătorii implicați în chimia coordinativă ca și pentru cei care explorează proprietățile catalitice ale compușilor rodiului.

I. HAIDUC

METODIU RĂILEANU

Efecte de solvent.
IV. O metodă practică de alegere a fazelor mobile binare pentru separarea cromatografică a substanțelor

C.Z.: 543.544:66.062

S-au separat cromatografic în strat subțire, pe silicagel, unii compuși fenotiazinici și fenotiazonici și s-a elaborat o metodă practică de alegere a fazelor mobile binare pentru separarea cromatografică a substanțelor. S-a arătat că diferențierea valorilor R_f este realizată prin scăderea concentrației solventului activant în sistemele binare de solvenți. Creșterea concentrației solventului activant determină creșterea și nivelarea valorilor R_f. Cînd se separă cromatografic substanțe cu polaritate diferită sau cu capacitate diferită de a forma legături de hidrogen, se poate forma întotdeauna o fază mobilă din doi solvenți, unul activant și altul dezactivant, pentru a realiza o diferențiere satisfăcătoare a valorilor R_f. Noțiunile de solvent activant și dezactivant au fost propuse pentru a sugera modul de deplasare a valorilor R_f, atunci cînd variază concentrația celor doi solvenți din faza mobilă.

Some phenothiazinic and phenothiazonic compounds were chromatographically separated in thin layer on silica gel and a practical method of the choice of the binar mobile phases to separate chromatographically the substances was elaborated. It was shown that the R_f values differentiation is achieved by the decreasing of the activating solvent concentration in the binar solvent systems. The increasing of the concentration of the activating solvent determines the increasing and the leveling of the R_f values. When substances with different polarity or with different capacity to form hydrogen bonds are separated, a mobile phase of two solvents can always be formed, one activating and other desactivating, to achieve a satisfactory differentiation of the R_f values. The notions of activating and desactivating solvents were proposed to suggest the shifting way of the R_f values, when the concentration of the two solvents from the mobile phase varies.

Были разделены тонкослойной хроматографией на силикагеле некоторые фенотиазинные и фентиазонные соединения и разработан практический метод выбора подвижных двухкомпонентных фаз для хроматографического разделения веществ. Было показано, что разница в значениях R_f реализуется путем снижения концентрации активирующего растворителя в двухкомпонентных системах растворителей. Увеличение концентрации активирующего растворителя ведет к повышению и приравниванию значений R_f. Когда хроматографически разделяются вещества с различной полярностью или различной способностью образовать водородные связи, может быть всегда создана подвижная фаза из двух растворителей — один активирующий и другой дезактивирующий, для достижения удовлетворительного различия между значениями R_f. Понятия активирующего и дезактивирующего растворителя предлагались для того, чтобы подсказать способ перемещения значений R_f, когда варьирует концентрация двух растворителей из подвижной фазы.

Influența naturii solvenților din faza mobilă asupra valorilor R_f joacă un rol determinant în separarea cromatografică a substanțelor [1]. Pentru a ușura alegerea solvenților celor mai potriviți în procesul de separare cromatografică, unii autori au stabilit serii eluotrope, în care solvenții sînt trecuți în ordinea crescîndă a puterii lor de developare [2—7]. Aceste serii eluotrope sînt, însă, relative, deoarece unul și același solvent prezintă, în diferite serii, o putere de developare diferită. O corelare a seriilor eluotrope este imposibilă, deoarece ele sînt deduse după criterii și în condiții diferite. În afară de aceasta, în numeroase cazuri, solvenții individuali nu pot realiza separarea substanțelor și, din această cauză, se folosesc ca develo-

Conf. dr. METODIU RĂILEANU, Universitatea din Craiova, Facultatea de Științe ale Naturii.

panți amestecuri de doi, trei sau chiar patru solvenți [8]. Rezultă, astfel, că seriile eluotrope sînt insuficiente pentru simplificarea alegerii fazelor mobile în separarea cromatografică. Pe de altă parte, alegerea fazelor mobile din trei și din patru solvenți este și mai complexă, necesitînd adesea numeroase încercări.

În aceste condiții, se impune o concentrare mai mare a atenției asupra fazelor mobile binare. În principiu, se poate ușor imagina că prin amestecarea în proporții diferite a doi solvenți, unul nepolar sau slab polar și altul mai polar, se poate obține o infinitate de faze mobile cu polaritate și activitate cromatografică intermediară în raport cu solvenții în stare pură. Rapoartele molare de amestecare a celor doi solvenți cu proprietăți antagoniste, care diferențiază satisfăcător valorile R_f și favorizează separarea cromatografică a substanțelor din amestec, se găsesc într-un anumit interval, care se poate ușor determina experimental.

Pentru a se putea aprecia influența compoziției unei faze mobile binare asupra valorilor R_f, este utilă introducerea noțiunilor de solvent „activant" și solvent „dezactivant". Prin solvent activant, raportat la o anumită fază staționară, se înțelege un solvent care în stare pură determină o creștere și o nivelare a valorilor R_f ale substanțelor polare separate. Spre deosebire de solventul activant, un solvent dezactivant în condiții similare micșorează și nivelează valorile R_f ale substanțelor polare. Amestecarea în diferite proporții a solventului activant cu solventul dezactivant generează faze mobile binare care determină valori R_f intermediare și care se diferențiază.

Solventul activant într-un anumit sistem cromatografic poate fi ales ținînd seamă de natura fazei staționare și de structura substanțelor de separat. De exemplu, dacă faza staționară și substanțele de separat au structură polară sau sînt donoare sau acceptoare de legături de hidrogen, atunci solventul activant va fi, de asemenea, polar și donor sau acceptor de legături de hidrogen, deoarece între faza staționară și cea mobilă există o concurență de adsorbție a substanțelor prin forțe comparabile ca natură și tărie. Într-un sistem în care solventul activant este polar sau donor de legături de hidrogen, solventul dezactivant este în mod necesar nepolar sau slab polar. Este important să se menționeze că solventul activant trebuie să fie miscibil cu solventul dezactivant cel puțin în anumite limite.

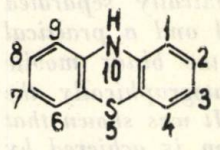
Pentru a aprecia mai ușor activitatea cromatografică a unei faze mobile binare, adică capacitatea sa de a deplasa valorile R_f în raport cu valorile R_f corespunzătoare obținute în cei doi solvenți în stare pură, este util ca proporția de solvent activant și dezactivant să se exprime printr-un raport molar (moli/moli), și nu printr-un raport de volum (v./v.), așa cum se practică în mod curent.

În cursul separării cromatografice, concentrația solventului activant în faza mobilă binară poate fi considerată satisfăcătoare atunci cînd ultima substanță din amestecul de separat se mai află pe start sau foarte aproape de start.

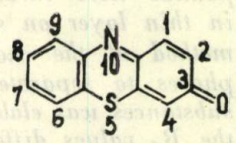
Ținînd seamă de precizările făcute anterior, se poate alege o fază mobilă binară convenabilă pentru separarea unor substanțe din amestec, dacă se cunosc, mai întîi, natura interacțiunilor dintre substanțele de separat și faza staționară și cea mobilă; aceste interacțiuni se pot exercita prin forțe dipol—dipol, prin forțe hidrofobe, prin legături de hidrogen, prin forțe de dispersie etc. Cunoscînd natura și ponderea acestor interacțiuni, pot fi ușor aleși un solvent activant și unul dezactivant, care urmează a fi amestecați într-o anumită proporție. În etapa următoare, amestecul de substanțe se cromatografiază mai întîi în solventul activant și în cel dezactivant în stare pură. Valorile R_f obținute în cei doi solvenți se compară apoi, pentru a se putea aprecia raportul de amestecare a solvenților „în vederea obținerii unei faze mobile binare care determină valori R_f intermediare și cu un anumit grad de diferențiere.

Rezultate și discuții

În lucrare s-a efectuat un studiu cromatografic în strat subțire pe silicagel, separîndu-se din amestec următoarele substanțe cu caracter heterociclic: fenotiazina (I), fenotiazin-5-oxidul (VI), 3, 7-dinitrofenotiazin-5-oxidul (V), 1,3,7,9-tetranitrofenotiazin-5-oxidul(II), fenotiazona-3(IV) și 4-nitrofenotiazona-3(III). Cu excepția fenotiazinei(I), ceilalți compuși au în moleculă grupări polare ($>S \rightarrow O$, $-NO_2$ sau $>C=O$) capabile să formeze legături de hidrogen cu grupările hidroxilice de pe suprafața silicagelului, care funcționează ca fază staționară.



I



IV

Este important să se precizeze că puterea de fixare a substanțelor pe silicagel prin legături de hidrogen depinde nu numai de numărul grupărilor polare implicate în formarea acestor legături, ci și de geometria moleculei substanței, adică de pozițiile grupărilor polare din molecula care se adsoarbe [1].

În studiul efectuat au fost folosite cinci faze mobile binare (tabelul 1), avînd ca solvent dezactivant benzenul, iar ca solvent activant acetatul de metil, acetona sau alcoolii metilic, *n*-propilic și *i*-propilic.

Fiecare fază mobilă a fost studiată la trei concentrații diferite (pct. *a*, *b* și *c*, tabelul 1) ale solventului activant, pentru a se urmări variația activității cromatografice odată cu creșterea concentrației acestui solvent. Toate fazele mobile din cadrul unui grup de experiențe de la pct. *a*, *b* sau *c* au raporturi molare identice între solventul dezactivant și cel activant, pentru ca activitățile lor cromatografice să fie comparabile.

În grupul de experiențe de la pct. *d* substanțele s-au separat cu solvenți activanți puri, pentru ca valorile R_f obținute astfel să poată fi comparate cu valorile R_f obținute pe fazele mobile binare corespunzătoare.

Tabelul 1

VARIAȚIA VALORILOR R_f ALE UNOR COMPUȘI FENOTIAZINICI ȘI FENOTIAZONICI ÎN UNII SOLVENȚI ȘI ÎN SISTEME DE SOLVENȚI BINARI.

a) Substanța	benzen/acetat de metil = 37,38/1(V/V)	benzen/acetonă = 40/1(V/V)	benzen/alcool metilic = 80/1 (V/V)	benzen/alcool *n*-propilic = 40/1 (V/V)	benzen/alcool *i*-propilic = 40/1 (V/V)
I	0,85	0,86	0,91	0,90	0,94
II	0,43	0,31	0,79	0,51	0,64
III	0,21	0,26	0,49	0,22	0,41
IV	0,16	0,18	0,38	0,18	0,33
V	0	0	0	0,01	0,01
VI	0	0	0	0,01	0,01

b) Substanța	benzen/acetat de metil = 18,69/1 (V/V)	benzen/acetonă = 20/1 (V/V)	benzen/alcool metilic = 40/1 (V/V)	benzen/alcool *n*-propilic = 20/1 (V/V)	benzen/alcool *i*-propilic = 20/1 (V/V)
I	0,88	0,88	0,90	0,93	0,95
II	0,59	0,61	0,86	0,61	0,76
III	0,31	0,42	0,70	0,35	0,68
IV	0,25	0,33	0,65	0,31	0,54
V	0	0	0,02	0,08	0,08
VI	0	0	0,02	0,07	0,07

c) Substanța	benzen/acetat de metil = 9,34/1 (V/V)	benzen/acetonă = 10/1 (V/V)	benzen	benzen/alcool *n*-propilic = 10/1 (V/V)	benzen/alcool *i*-propilic = 10/1 (V/V)
I	0,91	0,90	0,80	0,95	0,95
II	0,74	0,72	0,17	0,74	0,88
III	0,53	0,65	0,03	0,61	0,84
IV	0,46	0,56	0,01	0,56	0,75
V	0	0,02	0	0,29	0,23
VI	0	0,02	0	0,29	0,22

d) Substanța	acetat de metil	acetonă	alcool metilic	alcool *n*-propilic	alcool *i*-propilic
I	0,98	0,98	0,88	0,98	0,92
II	0,92	0,99	0,95	0,98	0,88
III	0,97	0,96	0,82	0,85	0,78
IV	0,96	0,95	0,82	0,85	0,83
V	0,90	0,96	0,85	0,87	0,83
VI	0,78	0,90	0,82	0,89	0,80

Comparînd datele din tabelul 1, se pot trage concluzii importante. În primul rînd, se observă că benzenul care este nepolar și joacă rol de solvent dezactivant (tabelul 1, col. 3, *c*), cu excepția fenotiazinei (I), determină valori R_f mici, pe care le nivelează. Valoarea R_f mare în cazul fenotiazinei (I) se explică prin faptul că această substanță este slab polară și nu formează legături de hidrogen cu silicagelul, iar benzenul în care se solvă bine o deplasează ușor pe suprafața silicagelului. Cum tetranitrofenotiazin-5-oxidul (II) cu cinci grupări polare nu se solvă în benzen, care este nepolar, valoarea R_f corespunzătoare poate fi atribuită formării unui complex cu transfer de sarcină între benzenul donor și tetranitrofenotiazin-5-oxidul, puternic acceptor [9].

Dimpotrivă, în cei cinci solvenți activanți (tabelul 1, *d*) toate valorile R_f ale substanțelor studiate sînt mari și nivelate. Într-adevăr, este ușor de admis că nivelarea valorilor R_f poate fi realizată dacă faza mobilă adsoarbe foarte slab sau foarte puternic substanțele de separat în raport cu faza staționară.

În tabelul 1, se observă cum, în cele cinci faze mobile binare, valorile R_f cresc sistematic odată cu creșterea concentrației solventului activant corespunzător și tind să se niveleze. Diferențierea cea mai bună a valorilor R_f se observă la concentrații mici ale solventului activant, indiferent dacă acest solvent interacționează cu substanțele de separat prin forțe dipol—dipol (acetatul de metil și acetona) sau prin formare de legături de hidrogen (alcolii metilic, *n*-propilic și *i*-propilic).

Din tabelul 1 rezultă că, în cazul sistemului de substanțe studiat, raportul molar solvent dezactivant/solvent activant, pentru a se obține valori R_f bine diferențiate, oscilează în intervalul 34/1—8/1. La concentrații mai mari ale solventului activant în faza mobilă, nivelarea valorilor R_f se intensifică, și separarea cromatografică devine practic imposibilă.

După cum era de așteptat, la concentrații identice în faza mobilă, solvenții activanți donori de legături de hidrogen (alcoolii metilic, *n*-propilic și *i*-propilic) determină, în general, valori R_f mai mari în comparație cu solvenții activanți, care interacționează cu substanțele de separat prin forțe dipol—dipol (acetatul de metil și acetona). Acest fapt devine și mai evident dacă se are în vedere faptul că alcoolii au polaritate mai mică ($\mu = 1{,}7$ D) în comparație cu cetonele (2,9 D). Astfel de constatări sînt valabile numai pentru fazele mobile cu concentrații mici în solvent activant. În solvenți activanți puri, care sînt polari sau donori de legături de hidrogen, valorile R_f au practic același ordin de mărime și sînt puternic nivelate.

Partea experimentală

Substanțele separate cromatografic au fost obținute și purificate după metode descrise în literatură [10—13].

S-au folosit solvenți de puritate avansată.

S-a lucrat cu plăci cu silicagel HR preparate la Institutul de Chimie din Cluj-Napoca. Nu s-a efectuat o activare suplimentară a silicagelului.

Identificarea substanțelor s-a făcut după următoarele culori: fenotiazona-3 (IV) este colorată în roșu închis, 4-nitrofenotiazona-3 (III), în portocaliu, iar 1,3,7,9 — tetranitrofenotiazin-5-oxidul (II), în galben. Fenotiazina (I) se colorează în verde maroniu prin tratare cu vapori de brom, iar 3,7-dinitrofenotiazin-5-oxidul (V), în roșu, prin tratare cu vapori de amoniac; fenotiazin-5-oxidul (VI) devine maroniu prin tratare cu HNO_3 30%.

S-a efectuat o developare ascendentă timp de 0,5 h la temperatura camerei.

Concluzii

S-a elaborat o nouă metodă de alegere a fazelor mobile binare pentru separarea cromatografică a substanţelor.

S-au propus noţiunile de solvent activant şi dezactivant pentru doi solvenţi care intră în componenţa unei faze mobile.

S-a explicat modul de creştere, de diferenţiere şi de nivelare a valorilor R_f, atunci cînd variază concentraţia solventului activant în faza mobilă binară.

S-a stabilit că o bună diferenţiere a valorilor R_f este realizată într-un interval de concentraţii mici ale solventului activant în faza mobilă. Creşterea concentraţiei solventului activant determină creşterea şi nivelarea valorilor R_f.

Bibliografie

1. RĂILEANU, M., „Influenţa mediului asupra reactivităţii chimice", Scrisul Românesc, Craiova, 1981, p. 373
2. RANDERATH, K., „Thin-Layer Chromatography", ed. a II-a, Academic Press, New York, 1966, p. 14
3. GAREL, J. P., Bull. Soc. Chim. France, 1964, p. 653
4. HERMANEK, S., SCHWARZ, V. şi ČEKAN, Z., Collection Czechoslov. Chem. Commun., **28**, 1963, p. 2031
5. WAKSMUNDZKI, A. şi ROZYLO, J., Chem. Anal., **13**, 1968, p. 1041
6. HAIS, I. M. şi MACEK, K., „Cromatografia pe hîrtie", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1960, p. 112
7. STAHL, E., „Dünnschicht — Chromatographie, ein Laboratoriumshandbuch", ed. a II-a, Springer-Verlag, Berlin, 1967, p. 199
8. SOEZEWINSKI, E., GOLKIEWIEZ, W. şi SZUMILO, H., J. Chromatog., **45**, 1969, p. 1
9. RĂILEANU, M. şi FLOREA, S., Rev. Roumaine Chim., **29**, 1984, p. 429
10. RĂILEANU, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, 1982, p. 1102
11. RĂILEANU, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, 1983, p. 111
12. BODEA, C. şi RĂILEANU, M., Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R Fil. Cluj, **11**, 1960, p. 325
13. BODEA, C., TERDIC, M. şi BROSER, E., Liebigs Ann. Chem., **715**, 1968, p. 122

Intrat în redacţie: 4.V.1983

recenzii

E. HOYER, L. BEYER, F. DIETZE şi W. SEIFERT: Sauren und Basen. Lehrprogrammbuch. **Acizi şi baze. Manual pentru studiu individual programat.** Ed. a II-a revizuită, VEB Dt. Vlg. f. Grundstoffind., Leipzig, 1983. 95 pag.

Într-o formă condensată, cu scurte porţiuni de text constînd din definiţii, exemple, întrebări şi trimiteri la alte porţiuni numerotate în funcţie de răspunsul ales, manualul tratează scurt, dar în mod intensiv, aspectele calitative ale teoriilor acizilor şi bazelor, cuprinzînd, de asemenea, cîteva calcule cantitative. Programul general „acizi/baze" este împărţit în şapte subprograme, însoţite de întrebări suplimentare de control şi de rezumat.

Subprogramul 1, „acizi şi baze, în general" subliniază trăsăturile esenţiale ale acizilor şi bazelor — caracterul antagonist şi reactivitatea reciprocă (neutralizarea) — precum şi cele neesenţiale (colorarea reversibilă a indicatorilor, puterea de dizolvare şi cea catalitică sau capacitatea de a se substitui (acizi/acizi, baze/baze). Se introduce, de asemenea, o clasificare a teoriilor acizilor şi bazelor după prezenţa caracteristicilor constituţionale şi/sau funcţionale în definirea acizilor şi în cea a bazelor, ca şi după simetria sau asimetria definiţiilor.

Subprogramul 2, „teoria Arrhenius/Ostwald" prezintă deficienţele teoriei clasice (limitarea la soluţii apoase, dificultatea de explicare a caracterului amfoter).

Subprogramul 3, „teoria solvosistemelor" explică noţiunile de disociere electrolitică a solventului, solvent protrop sau anionotrop, ioni liat şi lioniu, acizi (ca şi baze) acceptori, donatori şi potenţiali (ansolvaţi, desolvataţi) şi defineşte în cadrul acestei teorii noţiunile: acid, bază, neutralizare, punct de neutralitate, amfoterie.

Subprogramul 4, „teoria Ebert/Konopik" pune în evidenţă particularităţile acestei teorii, în raport cu teoria clasică (Franklin; Bjerrum; Cady/Elsey) a solvosistemelor, în special prin elucidarea rolului sării şi al solventului în reacţiile acido-bazice.

Teoria Usanovitch (subprogramul 5) este o extindere a teoriei solvosistemelor, bazată (contrar teoriei lui Lewis) pe imaginea heteropolară a structurii moleculelor, în care acidul este definit ca substanţă ce se combină cu anioni sau electroni sau care se descompune cu formare de protoni sau de alţi cationi, în timp ce baza are proprietăţile inverse; astfel, cationii sînt acizi, anionii—baze. Mulţi cationi sau anioni şi toate combinaţiile sînt amfoliţi, putînd reacţiona atît ca acizi, cît şi ca baze. De exemplu, HCl disociază în H^+ şi Cl^-, deci este atît acid cît şi bază, iar anionul SiO_3^{2-} nu este numai acid, ci şi bază, deoarece se combină cu O^{2-} dînd SiO_4^{2-}; ultimul este numai acid, deoarece Si a atins cifra maximă de coordinaţie, în raport cu anionul O^{2-}.

Dezvoltatul subprogram 6 este consacrat teoriei lui Brönsted, conform căreia bazele sînt acceptori de protoni conjugaţi cu acizii corespunzători donatori de protoni, tăria acizilor şi bazelor conjugate variind în direcţii contrare prin relaţia lor cu constanta de autoprotoliză a solventului, iar neutralizarea nu formează sare, ci un acid şi o bază mai slabe decît cele iniţiale. Se prezintă regula lui Pauling privind tăria comparată a oxiacizilor şi se clarifică disocierea în trepte, ca şi nivelarea aciditătii şi bazicităţii la acizii sau bazele mai puternice decît acidul sau baza obţinute prin autoprotoliza solventului. Se introduc noţiunile de tamponare, capacitate de tamponare, după Sörensen, şi se dă metoda de calcul Henderson/Hasselbach al *p*H-lui unui amestec tamponat. Se introduc funcţiile de aciditate universală (Sörensen) şi H_0 (Hammett), ca şi diferenţierea constantelor de aciditate reală (termodinamică) şi aparentă (bazată pe măsurarea conductivităţii) în cazul solvenţilor cu constantă dielectrică mică.

Subprogramul 7 prezintă, pe larg, teoria lui Lewis, în care acizii sînt acceptori, iar bazele donatori de perechi de electroni, în reacţia de neutralizare ce constă din formarea unei covalenţe dative de la bază la acid. Se introduc noţiunile de superacid (amestec acizi Lewis+ Brönsted) şi tăria Lewis a acizilor şi bazelor (prin relaţia Swain/Edwards şi legea lui Brönsted a catalizei). Se introduc principiul simbiozei, conceptul numărului donor (donicităţii) al lui Gutmann şi conceptul electrostatic/covalent al lui Drago, ca şi principiul acizilor şi bazelor moi şi dure al lui Pearson.

Lucrarea prezentată constituie un preţios ghid pentru studiul individual al acestei importante teme de chimie generală — acizii, bazele şi reacţiile lor.

ANIŞOARA BOLD
ANGELICA POPA
MIHAI CRUCEANU
EVELINE POPOVICI

Site moleculare NaX— faze staţionare în cromatografia pe strat subţire

I. Formarea straturilor şi posibilităţii de separare

C.Z.:543.544:661.183.6

S-au studiat posibilităţile de folosire a sitelor moleculare NaX ca faze staţionare, în cromatografia pe strat subţire. S-a stabilit cantitatea de sită NaX şi liantul cel mai potrivit, pentru obţinerea unor straturi aderente. S-au testat mai multe faze mobile şi s-au stabilit condiţiile de separare pentru unele substanţe organice, (indicatori) şi pentru unii ioni anorganici Ag^{+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}.

The paper presents a study as regards utilization of the NaX molecular sieves as stationary phases in thin layer chromatography. In order to obtain some adherent layers, the amount of NaX molecular sieve and the most suitable binder were found. Testing several mobile phases, the separation conditions for some organic substances (indicators) and for the Ag^{+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} and Fe^{3+} ions were established.

Была изучена возможность применения молекулярных сит NaX в качестве стационарных фаз в тонкослойной хроматографии. Были установлены количество сита Na Xи наиболее подходящее вяжущее для получения липких слоев. Было испытано несколько подвижных фаз и установлены условия разделения для некоторых органических веществ (индикаторов) и некоторых неорганических ионов: Ag^{+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}.

Analiza unor probe cu o compoziţie complexă necesită operaţii de separare şi concentrare a elementelor componente.

Un loc important între metodele de separare şi concentrare îl ocupă tehnicile cromatografice şi, între acestea, cromatografia pe strat subţire (C.S.S.).

În literatura de specialitate sînt numeroase lucrări care se referă la bazele teoretice [1—3], aplicaţii analitice [4—8] şi la posibilităţi de preparare şi utilizare a noi faze staţionare [9—12], printre care însă nu sînt menţionate sitele moleculare. Folosirea ca fază staţionară a acestei categorii de substanţe, care au proprietăţi de schimb ionic şi structură cristalină caracterizată prin existenţa unor cavităţi interioare, la care accesul este posibil numai prin deschideri avînd acelaşi ordin de mărime cu al ionilor şi moleculelor, permite să se întrevadă posibilităţi remarcabile de separare a componentelor. Acţiunea concomitentă a fenomenului de schimb ionic şi de adsorbţie selectivă ridică numeroase probleme cu importante implicaţii teoretice şi practice.

În lucrare sînt prezentate rezultatele experimentale referitoare la: condiţiile de obţinere a straturilor subţiri, în cazul folosirii sitei moleculare NaX; alegerea liantului şi alegerea unor faze mobile corespunzătoare, avîndu-se în vedere stabilitatea redusă a sitelor moleculare în mediu acid.

Dr. ing. ANIŞOARA BOLD, prof. dr. ANGELICA POPA, prof. dr. ing. MIHAI CRUCEANU şi dr. chim. EVELINE POPOVICI, Institutul Politehnic —Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

Ca fază staţionară a fost folosită sita moleculară de tip NaX, din fabricaţia curentă de la C.P.S. Govora, care are diametrul „ferestrelor" de 13 Å. În forma iniţială, pulberea microcristalină se caracterizează prin distribuţia granulometrică redată în figura 1.

Pentru obţinerea unui material uniform, care să confere fazei mobile o viteză mică de migrare şi, în

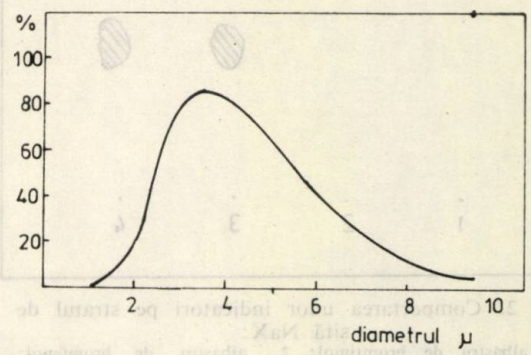


Fig. 1. Distribuţia granulometrică a pulberii NaX

Tabelul 1

SUBSTANȚE FOLOSITE CA LIANȚI

Nr. crt.	Denumirea substanței	Cantitatea, % gr
1	$CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$	1,5—6
2	Talc	1—4
3	Amidon	$1 \cdot 10^{-2}$—$1 \cdot 10^{-1}$
4	Carboximetilceluloză (Na^+)	$1 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-2}$
5	Agar — agar	$1 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-2}$
6	Hidroxipropilamidon	$1 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-2}$
7	Diatomită micronizată	1—4
8	Amestecuri:	
	— sulfat de calciu — amidon	în proporții diferite
	— sulfat de calciu — talc	
	— amidon — talc	

consecință, o cît mai bună rezoluție a amprentelor cromatografice, din produsul brut s-a separat prin sedimentare o fracțiune de lucru, avînd granulația de 2,5—4,5 μ. Determinările au fost făcute cu o balanță tip Figurovschi modificată [13].

Ca liant s-au încercat diferite substanțe folosite curent în tehnica C.S.S. (tabelul 1).

Prepararea plăcilor s-a realizat prin amestecarea, sub agitare magnetică, a sitei moleculare NaX (1 g) cu cantități variabile de liant (1—6%) și apă în proporție de 1:5. Suspensia rezultată s-a aplicat pe plăci de sticlă de 5×10 cm, după uscare 24 ore la temperatura camerei s-a obținut un strat aderent cu grosimea de circa 0,2—0,25 mm.

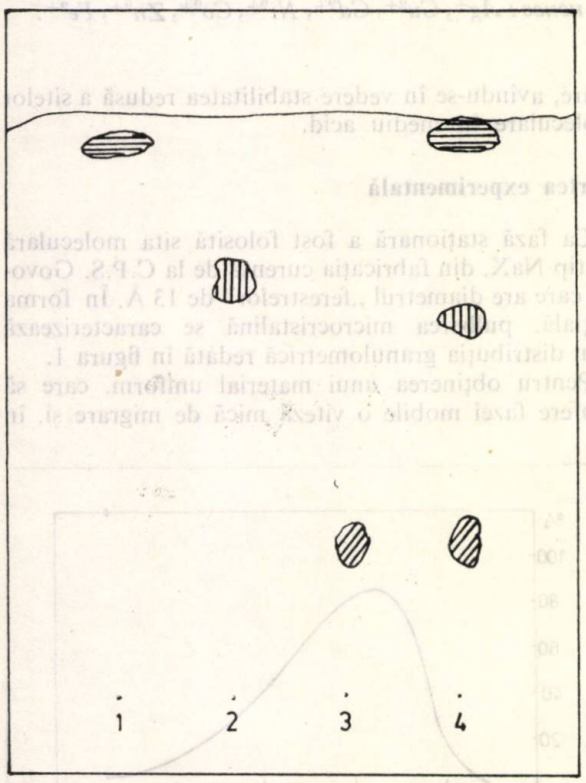


Fig. 2. Comportarea unor indicatori pe stratul de sită NaX:
1 — albastru de bromtimol; *2* — albastru de bromfenol; *3* — roșu de fenol; *4* — amestec în volume egale. Faza mobilă alcool amilic—metanol—amoniac (50:48:2 v/v).

Ca fază mobilă, s-au testat mai multe amestecuri de eluenți (M_1—M_{15}) ale căror compoziții sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

FAZE MOBILE CERCETATE

Ionii studiați	Compoziția fazei mobile, v/v	Cod	Compoziția fazei mobile, v/v	Cod
Ag^+Cu^{2+} $Co^{2+}Ni^{2+}$ Zn^{2+} Cd^{2+} Fe^{3+}	Clorură de sodiu 1M—5M	M_1	Acetat de sodiu—acid acetic 1 M—acetonă	M_9
	Clorură de sodiu 0,1M — acid acetic 0,1M >90:10	M_2	Formiat de sodiu—metanol 50:50	M_{10}
	Acetat de sodiu 1M — acid acetic 1M 50:50	M_3	Formiat de sodiu 1M—acid formic *p*H = 5,5—metanol 50:50	M_{11}
	Acetat de sodiu—acid acetic 1M — metanol 50:50	M_4	Formiat de sodiu 1M — acid formic *p*H = 5,5—acetonă 50:50	M_{12}
	Acetat de sodiu—acid acetic 1M—etanol absolut 50:50	M_5	Acid citric—citrat de sodiu 1M—metanol 50:5	M_{13}
	Acetat de sodiu—acid acetic 1M—alcool *n*-propilic 50:50	M_6	Acid acetic 1M—metanol 50:50	M_{14}
	Acetat de sodiu—acid acetic 1M — alcool izopropilic 50:50	M_7	Acid acetic—acetat de sodiu 1M—acetonă 50:50	M_{15}
	Acetat de sodiu—acid acetic 1M—etilenglicol 50:50	M_8	Formiat de sodiu—acetonă 50:50	M_{16}

Developările s-au făcut ascendent, timpul de migrare a fazei mobile pentru 10 cm a fost de circa 30 min.

Testarea posibilităților de separare s-a făcut atît pentru ionii anorganici, și în acest scop s-au ales ionii: Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, soluții de azotați 0,1M, cît și pentru unele molecule organice cu dimensiuni mai mari, de exemplu, indicatori (albastru de bromtimol, albastru de bromfenol roșu de fenol, metilorange și fenolftaleină).

Pe linia de start s-au aplicat, prin pipetare, componenții individuali sau în amestec echimolecular (pentru ioni), respectiv, rapoarte volumetrice 1:1 pentru indicatori, în concentrații apropiate de limita de detecție.

În cazul ionilor, detecția s-a făcut prin pulverizare cu reactivi specifici [2, 14, 15], iar pentru indicatori, datorită coloratiei proprii, nu au fost necesare alte reacții de identificare.

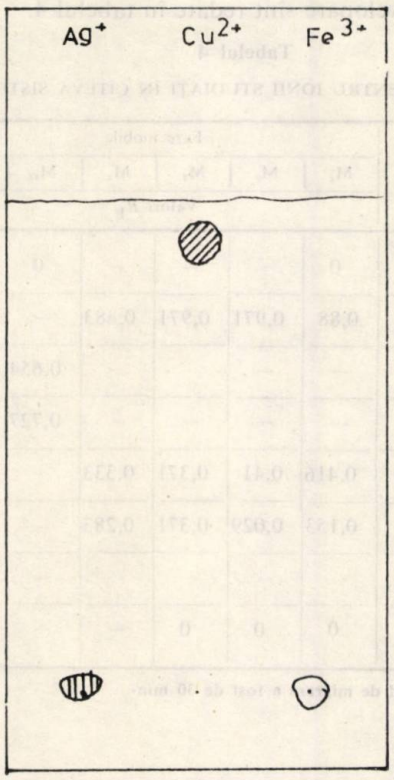


Fig. 3. Comportarea ionilor Ag^{+}; Cu^{2+}; Fe^{3+} pe stratul de sită NaX. Faza mobilă: acetat de sodiu — acid acetic 1M — metanol (1:1 v/v).

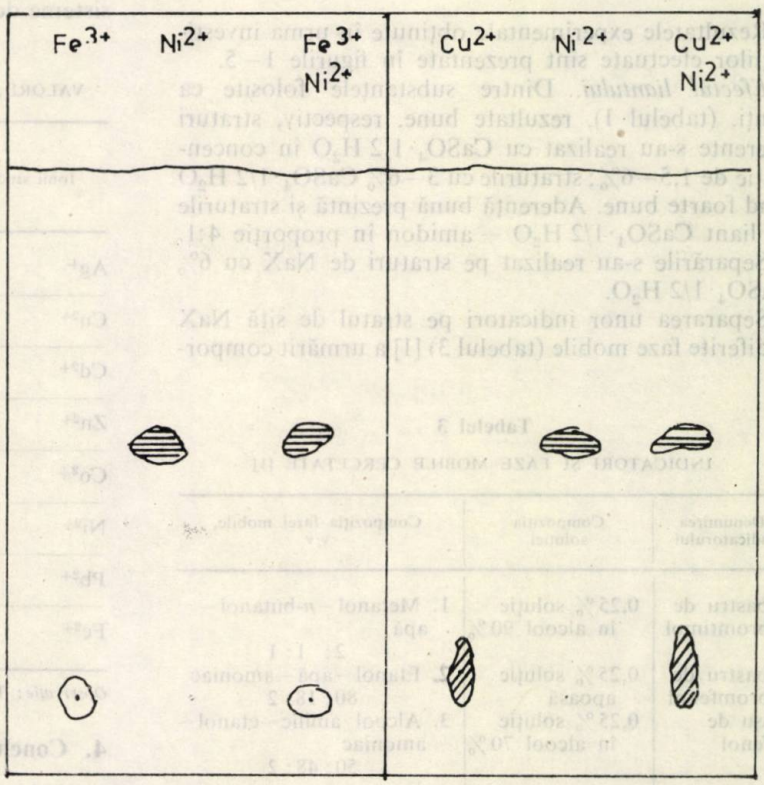


Fig. 4. Separarea unor amestecuri de ioni pe straturi cu sită moleculară NaX. Faza mobilă M_{10}.

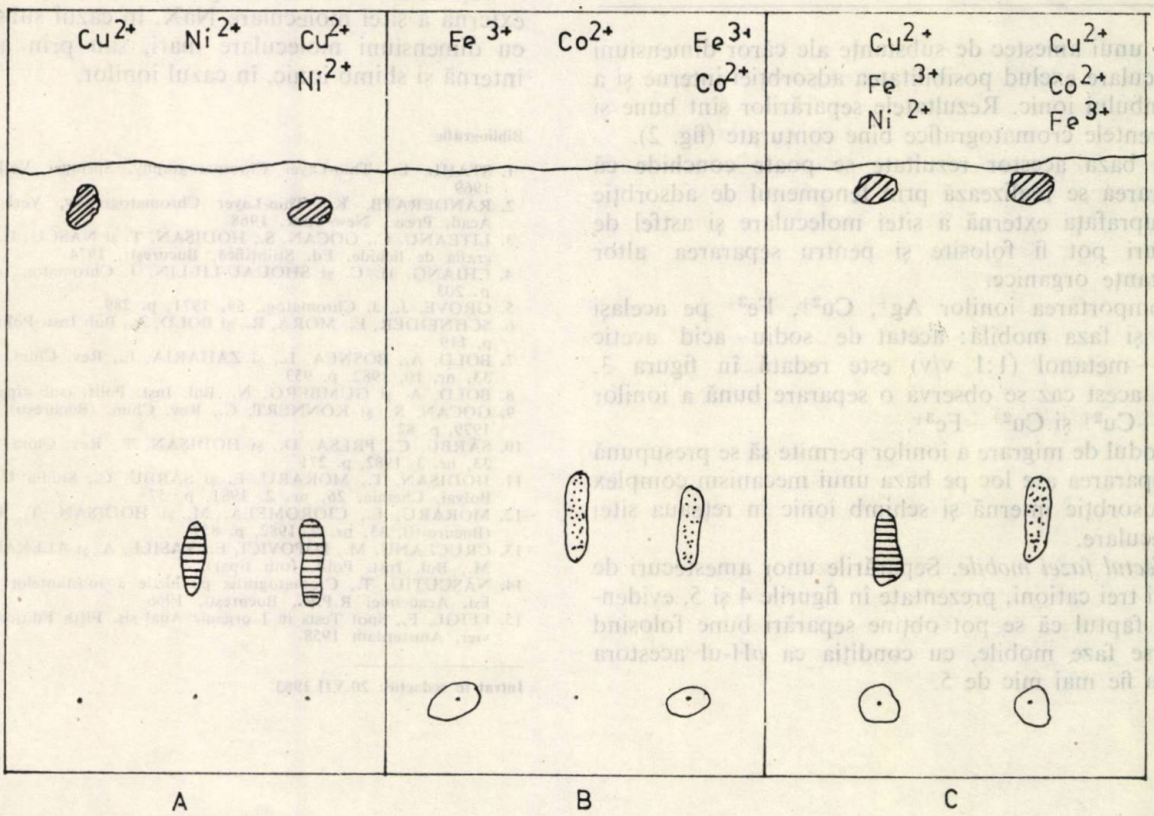


Fig. 5. Separarea unor amestecuri de ioni pe straturi cu sită moleculară NaX în diferite faze mobile: *A*: faza mobilă M_4; *B* — faze mobile: M_4, M_6, M_{12}; *C* — faze mobile M_4, M_6, M_7, M_8.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele experimentale obţinute în urma investigaţiilor efectuate sînt prezentate în figurile 1—5.

Efectul liantului. Dintre substanţele folosite ca lianţi, (tabelul 1), rezultate bune, respectiv, straturi aderente s-au realizat cu $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ în concentraţie de 1,5—6%; straturile cu 3—6% $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ fiind foarte bune. Aderenţă bună prezintă şi straturile cu liant $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ — amidon în proporţie 4:1.

Separările s-au realizat pe straturi de NaX cu 6% $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$.

Separarea unor indicatori pe stratul de sită NaX şi diferite faze mobile (tabelul 3) [1] a urmărit compor-

Tabelul 3

INDICATORI ŞI FAZE MOBILE CERCETATE [1]

Denumirea indicatorului	Compoziţia soluţiei	Compoziţia fazei mobile, v/v
Albastru de bromtimol	0,25% soluţie în alcool 90%	1. Metanol—*n*-butanol—apă 2:1:1
Albastru de bromfenol	0,25% soluţie apoasă	2. Etanol—apă—amoniac 80:18:2
Roşu de fenol	0,25% soluţie în alcool 70%	3. Alcool amilic—etanol—amoniac 50:48:2
Metilorange	0,25% soluţie apoasă	Acetat de etil—piridină—apă 60:30:10
Fenolftaleină	0,25% soluţie în alcool 70%	

tarea unui amestec de substanţe ale căror dimensiuni moleculare exclud posibilitatea adsorbţiei interne şi a schimbului ionic. Rezultatele separărilor sînt bune şi amprentele cromatografice bine conturate (fig. 2).

Pe baza acestor rezultate se poate conchide că separarea se realizează prin fenomenul de adsorbţie pe suprafaţa externă a sitei moleculare şi astfel de straturi pot fi folosite şi pentru separarea altor substanţe organice.

Comportarea ionilor Ag^+, Cu^{2+}, Fe^{3+} pe acelaşi strat şi faza mobilă: acetat de sodiu—acid acetic 1M — metanol (1:1 v/v) este redată în figura 3. Şi în acest caz se observă o separare bună a ionilor Ag^+—Cu^{2+} şi Cu^{2+}—Fe^{3+}.

Modul de migrare a ionilor permite să se presupună că separarea are loc pe baza unui mecanism complex de adsorbţie internă şi schimb ionic în reţeaua sitei moleculare.

Efectul fazei mobile. Separările unor amestecuri de doi şi trei cationi, prezentate în figurile 4 şi 5, evidenţiază faptul că se pot obţine separări bune folosind diverse faze mobile, cu condiţia ca *p*H-ul acestora să nu fie mai mic de 5.

Valorile R_F pentru elementele studiate în cîteva sisteme de developare sînt redate în tabelul 4.

Tabelul 4

VALORI R_F PENTRU IONII STUDIAŢI ÎN CÎTEVA SISTEME

Ionii studiaţi	Faze mobile					
	M_4	M_6	M_7	M_8	M_{13}	M_{15}
	Valori R_F					
Ag^+	0	—	—	—	0	0
Cu^{2+}	0,88	0,971	0,971	0,883	—	—
Cd^{2+}	—	—	—	—	0,654	—
Zn^{2+}	—	—	—	—	0,727	—
Co^{2+}	0,416	0,41	0,371	0,333	—	—
Ni^{2+}	0,153	0,029	0,371	0,283	—	—
Pb^{2+}	—	—	—	—	—	0,265
Fe^{2+}	0	0	0	—	—	—

Observaţie: Timpul de migrare a fost de 30 min.

4. Concluzii

Sitele moleculare de tip NaX pot fi utilizate ca fază staţionară iar cromatografia pe strat subţire cu astfel de suport poate servi la separarea atît a substanţelor moleculare, cît şi a ionilor metalici.

Separarea se realizează prin adsorbţie pe suprafaţa externă a sitei moleculare NaX, în cazul substanţelor cu dimensiuni moleculare mari, sau prin adsorbţie internă şi shimb ionic, în cazul ionilor.

Bibliografie

1. STAHL, E., Thin-Layer Chromatography, Springer Verlag, Berlin 1969
2. RANDERATB, K., Thin-Layer Chromatography, Verlag Chemie. Acad. Press., New-York, 1968
3. LITEANU, C., GOCAN, S., HODIŞAN, T. şi NASCU, H., Cromatografia de lichide. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1974
4. CHIANG, H. C. şi SHOUAU-LII-LIN, J. Chromatog., **44**, 1969, p. 203
5. GROVE, J., J. Chromatog., **59**, 1971, p. 289
6. SCHNEIDER, E., MORA, R., şi BOLD, A., Bul. Inst. Polit., **24**, 1978, p. 119
7. BOLD, A., BOSNEA, L., şi ZAHARIA, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 10, 1982, p. 953
8. BOLD, A. şi GUMBERG, N., Bul. Inst. Polit. (sub tipar).
9. GOCAN, S., şi KONNERT, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **30**, nr. 1, 1979, p. 82
10. SÂRBU, C., PRESA, D., şi HODIŞAN, T., Rev. Chim. (Bucureşti). **33**, nr. 3, 1982, p. 271
11. HODIŞAN, T., MORARU, E. şi SÂRBU, C., Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia, **26**, nr. 2, 1981, p. 57
12. MORARU, E., CIOROMELA, M. şi HODIŞAN, T., Rev. Chim. (Bucureşti). **33**, nr. 9, 1982, p. 857
13. CRUCEANU, M., POPOVICI, E., VASILE, A. şi ALEXANDROAEI, M., Bul. Inst. Polit. (sub tipar).
14. NĂSCUŢIU, T., Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice. Ed. Academiei R.P.R., Bucureşti, 1966
15. FEIGL, F., Spot Tests in I organic Anal sis, Fifth Edition, Ed. Elsevier, Amsterdam 1958

Intrat în redacţie: 20.VII.1983

RODICA NUȚESCU
DUMITRU N. TODOR

Determinarea carbonaților metalelor alcalino—pămîntoase prin metode termice după raportul MeO/H_2O

C.Z.: 543.226:546.4/.5

Lucrarea redă o metodă de determinare a carbonaților metalelor alcalino-pămîntoase, cînd acestea se află în amestec cu alte minerale, ce conțin și ele aceste metale. Metoda analitică are la bază curbele termice ATD, TG și TGO, ce măsoară anomaliile de temperatură și variațiile de masă, în funcție de temperatura probei ca atare și apoi a reziduului hidratat. Prin aceasta se poate determina atît compoziția mineralogică, cît și conținutul în carbonați după pierderea de masă a reacției

$$Me(OH)_2 \rightarrow MeO + H_2O \uparrow$$

The paper presents a method for determining the alkaline earth metals carbonates, when mixed with other minerals, which also contain these metals. The analytical method is based on the thermal curves ATD, TG and TGO, which measure the temperature anomalies and the mass variations, function of the temperature of the sample as such and then of the hydrated residuum. Thus, both the mineralogic composition and the carbonated content after the mass loss of this reaction:

$$Me(OH)_2 \rightarrow MeO + H_2O \uparrow$$

can be determined.

В работе описывается методика определения карбонатов щелочно-земельных металлов когда они находятся в смеси с другими минералами, содержащими эти же металлы. Аналитическая методика основана на термических кривых ТДА, ТС, ТСО, измеряющих аномалии температуры и вариацию массы в зависимости от температуры образца как такого и затем гидратированного остатка. Этим путем можно определять как минералогический состав, так и содержание карбонатов после потери в массе реакции $Me(OH)_2 \rightarrow MeO + H_2O \uparrow$

Determinarea conținutului și compoziției mineralogice a probelor care conțin, în afară de carbonații metalelor alcalino-pămîntoase, și alte combinații ale acestora ridică probleme analitice greu de rezolvat, iar datele obținute prezintă erori foarte mari. Dificultatea apare datorită faptului că la trecerea carbonaților în soluție, se dizolvă, total sau parțial, și ceilalți compuși ai metalelor alcalino-pămîntoase, în funcție de mediul de reacție.

Pornind de la acest impediment, lucrarea prezintă o metodă rapidă de dozare a carbonaților metalelor alcalino-pămîntoase în astfel de probe, avînd ca bază analitică curbele termice: ATD, TG și TGD a probei inițiale și apoi a reziduului rehidratat. Pentru realizarea scopului analitic, s-a folosit o instalație instrumentală de analiză termică, de tip „Derivatograf", care înregistrează automat cele trei curbe ca funcții de timp și temperatură. În lucrările experimentale efectuate au fost menținuți constanți următorii parametri: viteza de creștere a temperaturii în cuptor, 10°C/min, temperatura măsurată în proba de analizat, termocuplul diferențial din Pt-Pt-Rh și cantitatea de probă luată în lucru de $0{,}5 \pm 0{,}05$ g.

După datele din literatură centralizate de Beck [1], Tvetcov și colab. [2] și Todor [3], în natură există o gamă mare de minerale carbonatice ale Mg, Ca, Sr și Ba, fie ca atare, fie ca minerale mixte, ce conțin alături de metalele alcalino-pămîntoase și alte metale sub formă de carbonați, cu precădere Fe și Mn. De asemenea, mineralele carbonatice ale metalelor alcalino-pămîntoase apar frecvent asociate cu o gamă mare de minerale necarbonatice, care conțin în structura lor metale alcalino-pămîntoase. Toate aceste minerale, fie carbonatice, fie necarbonatice, sub acțiunea energiei termice, suferă o serie de transformări, dar numai carbonații se descompun punînd în libertate CO_2 și metalele alcalino-pămîntoase rămînînd în reziduu ca și MeO.

Variațiile de masă și anomaliile de temperatură pe care le suferă proba prima dată, în anumite domenii de temperatură, permit determinarea calitativă a

Dr. chim. RODICA NUȚESCU, Liceul Industrial nr. 1—București.
Dr. chim. DUMITRU N. TODOR, Întreprinderea de Cercetare și Producție Materiale Semiconductoare — București.

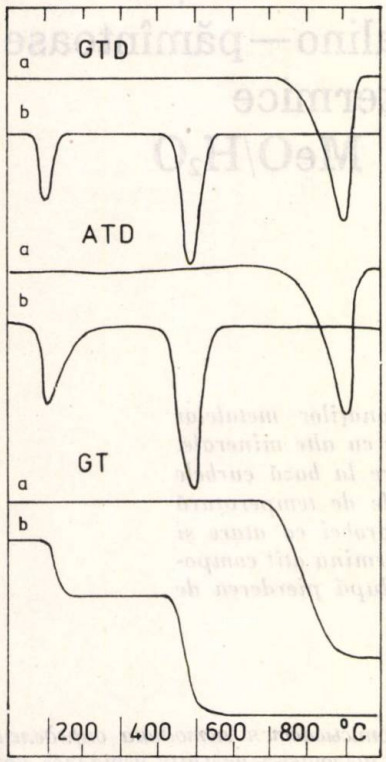


Fig. 1. Curbele termice ale calcitului monomineral *(a)* şi ale reziduului hidratat *(b)*.

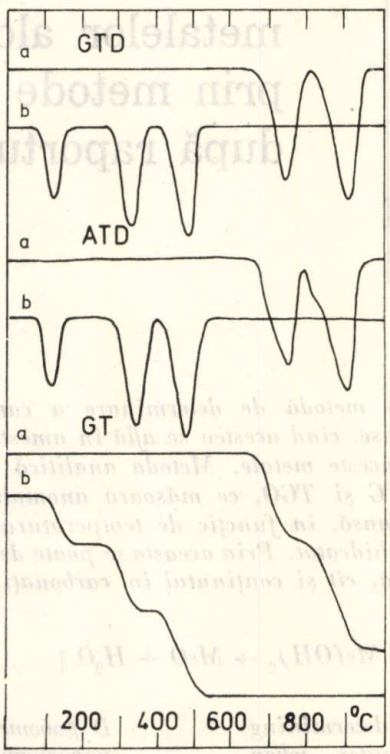


Fig. 2. Curbele termice ale dolomitului monomineral *(a)* şi ale reziduului hidratat *(b)*.

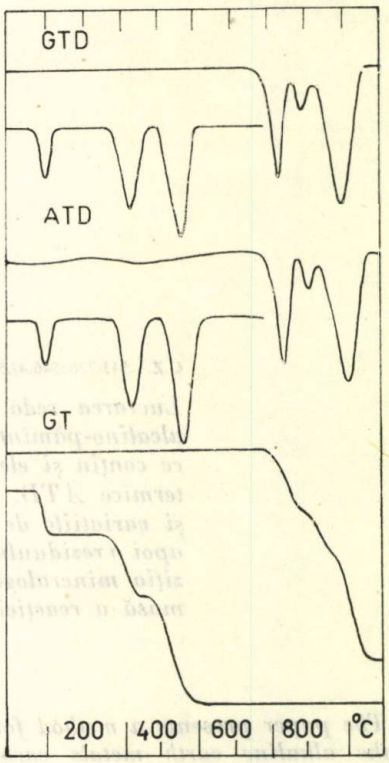


Fig. 3. Curbele termice ale ankeritului *(a)* şi ale reziduului hidratat *(b)*.

Tabelul 1

DATELE ANALIZELOR CHIMICE

Nr. crt.	PROBA	Analiză chimică, %							Conţinut în carbonaţi, %				
		MgO	CaO	SrO	BaO	FeO	SiO_2	P.C.*	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	Total
1	Calcit $CaCO_3$	—	55,87	—	—	—	—	43,97	—	99,72	—	—	99,72
2	Dolomit $MgCa(CO_3)_2$	21,61	30,46	—	—	—	—	47,57	45,20	54,36	—	—	99,56
3	Ankerit $MgFeCa(CO_3)_3$	16,43	23,88	—	—	11,58	7,37	40,83	34,37	42,62	—	—	76,99
4	Amestec sintetic	—	25,21	14,04	27,19	—	—	33,56	—	45,00	20,00	35,00	100,00

* P.C. = pierdere la calcinare

Tabelul 2

DATELE ANALIZELOR TERMICE

Nr. crt.	PROBA	Eliminarea H_2O din $Me[OH]_2$, %				Conţinut în $Me[OH]_2$, %				Conţinut în $MeCO_3$, %				
		$Mg[OH]_2$	$Ca[OH]_2$	$Sr[OH]_2$	$Ba[OH]_2$	$Mg[OH]_2$	$Ca[OH]_2$	$Sr[OH]_2$	$Ba[OH]_2$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BACO_3$	Total
1	Calcit	—	17,945	—	—	—	73,82	—	—	—	99,69	—	—	99,69
2	Dolomit	9,678	9,801	—	—	31,33	40,31	—	—	45,29	54,44	—	—	99,73
3	Ankerit	7,281	7,699	—	—	23,57	31,67	—	—	34,07	42,77	—	—	76,84
4	Amestec	—	8,098	2,441	3,196	—	33,31	1,648	30,38	—	44,99	20,03	35,06	100,09

compoziției carbonaților. Iar reziduul rehidratat, cînd MeO rezultat din descompunerea carbonaților trece în $Me(OH)_2$, permite determinarea cantitativă a conținutului de metale alcalino-pămîntoase prezente în probă sub formă de carbonați.

Partea experimentală și discuții

Proba ce conține carbonați se mojarează foarte fin. Se cîntărește la balanța analitică, în creuzetul derivatografului, aproximativ 0,5 g de probă cu o precizie de $\pm 0{,}0001$ g. Proba astfel pregătită este supusă încălzirii în cuptorul derivatografului, înregistrîndu-se curbele termice ale transformărilor ce apar în probă în funcție de temperatură și, totodată, se determină și pierderea de masă pe care o prezintă proba în domeniul de temperatură utilizat.

Cu excepția carbonaților de Sr și Ba (stronțianit și witherit), ceilalți carbonați ai metalelor alcalino-pămîntoase, ca: artinit $Mg_2(CO_3)(OH)_2$; hidromagnezit $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4\ H_2O$; magnezit $MgCO_3$; calcit—aragonit $CaCO_3$; dolomit $MgCa(CO_3)_2$; huntit $Ma_3Ca(CO_3)_4$; manganocalcit (MnCa) $(CO_3)_2$; ankerit $(MgFe)Ca(CO_3)_2$ manganodolomit $(MgMn)Ca(CO_3)_2$ etc. se descompun sub temperatura de 1000°C. Carbonații de Sr și Ba au o temperatură mai ridicată de descompunere, dar pînă la 1500°C descompunerea lor este totală. Mai mult, prezența lor în probă este semnalată sub 1000°C, prin transformările polimorfe ce apar foarte vizibil pe curba ATD, transformări specifice acestor carbonați [4, 5].

Este de dorit ca probele cu carbonați, cînd nu conțin carbonații de Sr și Ba, să nu fie încălzite la temperatură mai mare de 1000°C, deoarece hidratarea oxizilor se face greu și, totodată, se evită apariția unor reacții în stare solidă, la temperatură ridicată, între oxizii metalelor alcalino-pămîntoase și SiO_2 sau Al_2O_3 prezente în probă.

Creuzetul cu proba calcinată și răcită într-un exicator se cîntărește, și se află pierderea de masă. Apoi reziduul se hidratează cu multă atenție, adăugîndu-se apă cu o micropipetă, în porțiuni mici. Un indiciu al hidratării îl constituie faptul că cantitatea de apă adăugată să nu fie mai mare decît masa pe care a pierdut-o proba inițială. Reacția de hidratare fiind intens exotermă, este necesar să se lucreze cu multă atenție, astfel încît produsul de reacție să nu sară din creuzet. Dacă totuși s-a întîmplat acest fapt, creuzetul cu proba hidratată, după răcirea ei într-o fiolă ermetic închisă, pentru a nu permite intrarea CO_2, se cîntărește înainte de determinare și după determinare.

Curbele termice în acest caz redau, pe de o parte, conținutul de umiditate (apa nelegată), iar pe de

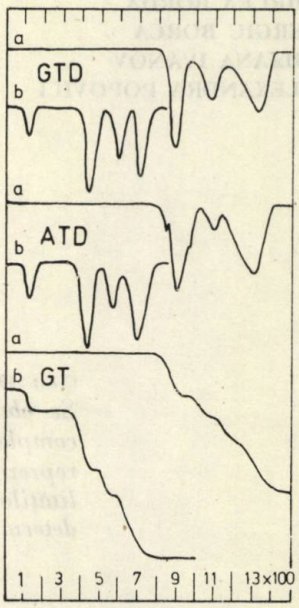


Fig. 4. Curbele termice ale unui amestec sintetic de carbonați de Ca, Sr și Ba *(a)* și a reziduului hidratat *(b)*.

altă parte, apa ce a intrat în compoziția hidroxizilor respectivi:

$$Me(OH)_2 \rightarrow MeO + H_2O$$

Deoarece există domenii specifice de temperatură unde se deshidroxilează hidroxizii de $Mg(OH)_2$; $Ca(OH)_2$; $Sr(OH)_2$ și $Ba(OH)_2$ aceste efecte termice de pierdere de masă nu se suprapun la viteze de încălzire sub 10°C/minut. Prin calcularea pierderii de masă specifică fiecărui efect termic în parte se determină conținutul de MeO ce a provenit din descompunerea carbonatului respectiv.

Pentru exemplificare și verificare a metodei în figurile 1—4 sînt redate curbele termice ale unor carbonați monominerali și a reziduului hidratat, iar în tabelele 1 și 2, datele obținute prin metoda propusă, comparativ cu datele obținute prin analiză chimică.

În concluzie se poate menționa că metoda propusă permite determinarea conținutului de carbonați în amestec într-un timp mai scurt și cu o precizie mult mai mare.

Bibliografie

1. BECK, C. W. Amer. Min., 35, 1950, p. 985
2. ȚVETCOV, A. I., VALIASCIHINA, E. P. și PILOIAN, G. O., ATD a mineralelor carbonatate. Ed. Nauk, Moscova, 1964.
3. TODOR, N. D., Analiza termică a mineralelor, Ed. Tehnică, București, 1972
4. POPA, G. și TODOR, N. D., Rev. Roumaine Chim. 15, 1970, p. 589.
5. POPA, G. și TODOR, N. D., Rev. Chim. Anal. 1, 1971, p. 37.

Intrat în redacție: 16.XI.1983

NICOLAE BONCIOCAT
MIRCEA BORDA
SERGIU BORCA
LILIANA IVANOV
ALEXANDRA POPOVICI

Metodă și electrod-sumă pentru determinarea concentrației totale de ioni liberi din soluții

II. O nouă expresie a potențialului de difuziune

C.Z.: 543.257.1

Se obține o nouă expresie a tensiunii electrice de difuziune, care completează formula clasică Henderson cu un al doilea termen, reprezentînd contribuția ionilor comuni rezultată din diferența mobilităților lor în cele două soluții și se analizează implicațiile ei în determinările de conductivitate cu ajutorul electrozilor-sumă.

A new expression of the diffusion potential has been obtained, which completes the Henderson classical formula with a second term representing the contribution of the common ions as a result of their different mobilities in the two solutions, and an analysis of its implications in the conductivity measurements by means of summing-electrodes has been carried out.

Получено новое выражение электрического диффузионного напряжения которое дополняет классическую формулу Хендерсона вторым членом, представляющим собой вклад общих ионов за счет разницы их подвижностей в двух растворах. Анализируется значение этого члена при измерении проводимости с помощью суммирующего электрода.

În lucrări anterioare [1, 2], s-a elaborat un electrod principial nou — denumit electrod-sumă — care din punct de vedere electrochimic reprezintă un ansamblu:

$$\text{soluție specială} \;//\underset{(g_D)}{}\; \text{soluție de determinat } (\varkappa) \qquad (1)$$

avînd ca proprietate faptul că tensiunea sa electrică (i.e., tensiunea de difuziune g_D) depinde nernstian de conductivitatea $\varkappa$:

$$g_D = a + b \ln \varkappa \qquad (2)$$

cu o pantă b determinată doar de soluția specială. Acest mod de definire a unui electrod-sumă este în acord cu propunerea Comitetului Internațional de Termodinamică și Cinetică Electrochimică de a înțelege prin „electrod", de exemplu metal/ion metalic, ansamblul celor două faze puse în contact [3—5].

Pentru folosirea în practică a unui electrod-sumă este necesară, însă, transmiterea semnalului său electric (i.e., g_D) la instrumentul de măsură. Aceasta se realizează cu ajutorul unui electrod intern de referință (e.g., $Hg/Hg_2Cl_2/KCl/(sat)$, $Ag/AgCl/KCl(sat)$, etc.), în contact cu soluția specială:

$$\text{electrod intern de referință} \,/\, \text{soluție specială} \;//\underset{(g_D)}{}\; \text{soluție de determinat } (\varkappa) \qquad (3)$$

Tensiunea electrică g a lanțului electrochimic (3) reproduce, abstracție făcînd de un factor constant, tensiunea electrică a electrodului-sumă (1), i.e., $g = \text{const} + g_D$. Din acest motiv, din punct de vedere practic, prin electrod-sumă se înțelege lanțul electrochimic (3). Pentru scopuri analitice, însă, se pune problema realizării unui „electrod comercial", care să devină electrod-sumă [în sensul lanțului electrochimic (3)], odată cu imersarea lui în soluția de determinat. În acest scop, se poate folosi orice variantă constructivă care permite includerea electrodului de referință și a soluției speciale în însuși corpul electrodului comercial și realizarea unei granițe de difuziune liberă între soluția specială și soluția de determinat în momentul imersării electrodului în cea din urmă. Tocmai faptul că un astfel de electrod comercial devine un electrod-sumă în momentul introducerii lui în soluția de determinat justifică notarea lui în cele ce urmează prin ES.

Dezvoltările teoretice care au condus la fundamentarea electrodului-sumă au folosit pentru explicitarea lui g_D formula Henderson [6—8], scrisă, însă, într-o formă nouă, care evidențiază faptul că g_D se poate exprima în funcție de valorile pe care le iau — corespunzător celor două soluții — următoarele două mărimi [9]:

$$\beta = \sum_k c_k u_k; \quad \beta^* = \sum_k c_k u_k / z_k \qquad (4)$$

unde u_k, c_k, z_k reprezintă mobilitatea relativă ($\Omega^{-1}\,cm^2\,ech^{-1}$), concentrația (ech/l), respectiv valența

Dr. ing. NICOLAE BONCIOCAT, dr. chim. MIRCEA BORDA, fiz. SERGIU BORCA, chim. LILIANA IVANOV și fiz. ALEXANDRA POPOVICI, ICECHIM — București, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

algebrică a ionului k. Cu ajutorul acestor mărimi, formula Henderson poate fi adusă la forma [9, 10]:

$$g_D = \frac{RT}{F} \frac{\beta^*_{II} - \beta^*_I}{\beta_{II} - \beta_I} \ln \frac{\beta_{II}}{\beta_I} \tag{5}$$

din care rezultă că un ansamblu format din două soluții ce satisfac:

$$\beta^*_{II} \ll \beta^*_I \tag{6}$$

$$\beta_{II} \ll \beta_I \tag{6'}$$

constituie un electrod-sumă cu o tensiune electrică:

$$g_D = a + b \ln \varkappa \tag{7}$$

unde:

$$a = -\frac{RT}{F} \frac{\beta^*_I}{\beta_I} \ln \beta_I ; \quad b = \frac{RT}{F} \frac{\beta^*_I}{\beta_I} \tag{8}$$

$$\varkappa = \beta_{II} = \sum_k c^{II}_k u^{II}_k \tag{8'}$$

Cel mai simplu mod de a asigura îndeplinirea inegalităților (6) și (6') este folosirea unei soluții speciale formate dintr-un singur electrolit, cu ioni de mobilități cît mai diferite și într-o concentrație mult mai mare decît concentrația totală a ionilor din soluția de determinat.

Este important de subliniat faptul că formula Henderson a fost dedusă folosind ipoteza unei „granițe amestec", conform căreia compoziția granței de fază poate fi considerată ca rezultînd prin amestecarea celor două soluții puse în contact, fracția de amestecare x (într-un ml de amestec, x ml sînt din soluția a doua), variind între zero și unu. Conform acestei ipoteze, concentrația c_k depinde liniar de x, potrivit relației:

$$c_k(x) = c^I_k + (c^{II}_k - c^I_k) x \tag{9}$$

Deducerea formulei Henderson mai folosește și următoarele două aproximații:

— activitățile a_k pot fi aproximate prin concentrațiile c_k;

— mobilitățile u_k pot fi considerate constante prin granița de fază [i.e., $u^I_k = u_k(x) = u^{II}_k$].

În această lucrare se obține o expresie mai generală a tensiunii electrice de difuziune g_D, care ține cont de faptul că mobilitățile u_k pot varia semnificativ prin granița de fază și se analizează implicațiile pe care le are expresia rezultată în fundamentarea teoretică și experimentală a electrodului-sumă.

Considerații teoretice

Tensiunea electrică de difuziune g_D are expresia termodinamică [11, 12]:

$$g_D = \frac{1}{F} \int_I^{II} \sum_i \frac{t_i}{z_i} \, d\mu_i \tag{10}$$

unde suma se extinde asupra tuturor ionilor liberi prezenți în cele două soluții (I, II), iar μ_i, t_i, z_i reprezintă potențialul chimic, numărul de transport Hittorf, respectiv valența algebrică a ionului i. Explicitînd pe t_i și μ_i, relația (10) devine:

$$g_D = \frac{1}{F} \int_I^{II} \sum_i \frac{c_i u_i / z_i}{\sum_k c_k u_k} \, d\mu^0_i + \frac{RT}{F} \int_I^{II} \sum_i \frac{c_i u_i / z_i}{\sum_k c_k u_k} \frac{da_i}{a_i} \tag{10'}$$

unde μ^0_i, a_i, u_i și c_i reprezintă potențialul chimic standard, activitatea, mobilitatea relativă ($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot ech^{-1}$), respectiv concentrația (ech/l) ionului i.

Cercetările expuse în lucrarea [2] s-au referit la situația în care soluția specială și cea de determinat conțin același solvent, cînd, evident, potențialele chimice standard μ^0_i nu variază prin granița de fază (i.e., $d\mu^0_i = 0$) și, prin urmare:

$$g_D = \frac{RT}{F} \sum_i \frac{1}{z_i} \int_I^{II} \frac{c_i u_i}{\sum_k c_k u_k} \frac{da_i}{a_i} \tag{10''}$$

Cercetările expuse în lucrare se referă în continuare la situația $d\mu^0_i = 0$ și se bazează, deci, pe expresia termodinamică (10'') a lui g_D. Ele au condus la o nouă expresie algebrică a lui g_D, care conține, pe lîngă un termen Henderson clasic, și un al doilea termen, ce exprimă contribuția la valoarea lui g_D a ionilor prezenți în ambele soluții, rezultată din variația mobilităților lor prin granița de fază. Pentru obținerea acestei expresii s-au menținut ipotezele care conduc la formula Henderson, i.e.

$$\frac{da_i}{a_i} = \frac{dc_i}{c_i} \tag{11}$$

$$c_i(x) = c^I_i + (c^{II}_i - c^I_i) x \tag{9}$$

și s-a considerat că mobilitatea ionului i într-un loc din granița de fază caracterizat prin valoarea x a fracției de amestecare se poate exprima ca o medie ponderată a mobilităților u^I_i, u^{II}_i (i.e., din cele două soluții puse în contact), ponderile cu care intervin aceste mobilități fiind:

$$\omega_I = \frac{(1-x) c^I_i}{c_i(x)} ; \quad \omega_{II} = \frac{x c^{II}_i}{c_i(x)} \tag{12}$$

Ponderile date de (12) exprimă, de fapt, raportul dintre numărul de echivalenți de specie i proveniți din soluția I, respectiv II, și numărul total de echivalenți într-un ml de amestec caracterizat prin fracția de amestecare x. Într-adevăr, un mililitru de amestec este format din x ml soluție II și $(1 - x)$ ml soluție I și conține, deci, $xc^{II}_i/1000$ echivalenți proveniți din soluția II și $(1 - x)c^I_i/1000$ echivalenți proveniți din soluția I, însumînd un număr de $c_i(x)/1000$ echivalenți [relația (9)]. Dependența mobilităților u_i de fracția de amestecare x este dată, deci, prin relația:

$$u_i(x) = \frac{(1-x) c^I_i}{c_i(x)} u^I_i + \frac{x c^{II}_i}{c_i(x)} u^{II}_i \tag{13}$$

care reprezintă o lege de aditivitate în acord cu ipoteza unei „granițe amestec" și care pare firească, mai ales,

că cele două soluții conțin același solvent (i.e., nu apar interacțiuni solvent-solvent).

Relația (13) se poate scrie și în forma echivalentă:

$$c_i(x)\,u_i(x) = c_i^{I}u_i^{I} + \left(c_i^{II}u_i^{II} - c_i^{I}u_i^{I}\right)x \qquad (13')$$

care arată că ipoteza făcută exprimă produsul c_iu_i în funcție de fracția de amestecare x printr-o lege de dependență liniară de același tip cu (9).

Folosind ipotezele (9, 11 și 13'), expresia (10'') a lui g_D devine:

$$g_D = \frac{RT}{F}\sum_i \frac{c_i^{II} - c_i^{I}}{z_i}\int_0^1 \frac{c_i^{I}u_i^{I} + \left(c_i^{II}u_i^{II} - c_i^{I}u_i^{I}\right)x}{\left[\beta_I + (\beta_{II} - \beta_I)\,x\right]\left[c_i^{I} + (c_i^{II} - c_i^{I})\,x\right]}\,dx \qquad (14)$$

Integralele din membrul drept al relației (14) pot fi efectuate ușor, fiind vorba de funcții raționale. Rezultă, astfel, următoarea expresie pentru g_D:

$$g_D = \frac{RT}{F}\sum_i \left[\frac{A_i(c_i^{II} - c_i^{I})}{z_i(\beta_{II} - \beta_I)}\ln\frac{\beta_{II}}{\beta_I} + \frac{B_i}{z_i}\ln\frac{c_i^{II}}{c_i^{I}}\right] \qquad (15)$$

unde:

$$A_i = \frac{\beta_{II}c_i^{I}u_i^{I} - \beta_I c_i^{II}u_i^{II}}{\beta_{II}c_i^{I} - \beta_I c_i^{II}} \qquad (15')$$

$$B_i = \frac{c_i^{I}c_i^{II}(u_i^{I} - u_i^{II})}{\beta_I c_i^{II} - \beta_{II}c_i^{I}} \qquad (15'')$$

Se introduc mărimile:

$$\widetilde{\beta}_I^{*} = \sum_i \frac{c_i^{I}u_i^{I}}{z_i}\,\frac{\beta_{II}(c_i^{II} - c_i^{I})}{\beta_{II}c_i^{I} - \beta_I c_i^{II}} \qquad (16)$$

$$\widetilde{\beta}_{II}^{*} = \sum_i \frac{c_i^{II}u_i^{II}}{z_i}\,\frac{\beta_I(c_i^{II} - c_i^{I})}{\beta_{II}c_i^{I} - \beta_I c_i^{II}} \qquad (16')$$

cu ajutorul cărora expresia (15) poate fi adusă la forma:

$$g_D = \frac{RT}{F}\,\frac{\widetilde{\beta}_I^{*} - \widetilde{\beta}_{II}^{*}}{\beta_{II} - \beta_I}\ln\frac{\beta_{II}}{\beta_I} + \frac{RT}{F}\sum_i \frac{c_i^{I}c_i^{II}(u_i^{I} - u_i^{II})}{z_i(\beta_I c_i^{II} - \beta_{II}c_i^{I})}\ln\frac{c_i^{II}}{c_i^{I}} \qquad (17)$$

În continuare, se arată ușor că mărimile $\widetilde{\beta}_I^{*}$, $\widetilde{\beta}_{II}^{*}$ se exprimă în funcție de mărimile $\beta_I^{*} = \sum_i c_i^{I}u_i^{I}/z_i$, respectiv $\beta_{II}^{*} = \sum_i c_i^{II}u_i^{II}/z_i$, prin relațiile:

$$\widetilde{\beta}_I^{*} = -\beta_I^{*} - (\beta_{II} - \beta_I)\sum_i \frac{c_i^{I}c_i^{II}u_i^{I}}{z_i(\beta_I c_i^{II} - \beta_{II}c_i^{I})} \qquad (18)$$

$$\widetilde{\beta}_{II}^{*} = -\beta_{II}^{*} - (\beta_{II} - \beta_I)\sum_i \frac{c_i^{I}c_i^{II}u_i^{II}}{z_i(\beta_I c_i^{II} - \beta_{II}c_i^{I})} \qquad (18')$$

Introducînd (18, 18') în (17), rezultă:

$$g_D = \frac{RT}{F}\,\frac{\beta_{II}^{*} - \beta_I^{*}}{\beta_{II} - \beta_I}\ln\frac{\beta_{II}}{\beta_I} + \frac{RT}{F}\sum_i \frac{c_i^{I}c_i^{II}(u_i^{I} - u_i^{II})}{z_i(\beta_I c_i^{II} - \beta_{II}c_i^{I})}\ln\frac{\beta_I c_i^{II}}{\beta_{II}c_i^{I}} \qquad (19)$$

În continuare, folosind funcția:

$$\Phi(x) = \frac{\ln x}{x - 1} \qquad (20)$$

relația (19) se scrie în forma finală:

$$g_D = \frac{RT}{F}\,\frac{\beta_{II}^{*} - \beta_I^{*}}{\beta_{II} - \beta_I}\ln\frac{\beta_{II}}{\beta_I} + \frac{RT}{F\beta_{II}}\sum_i \frac{c_i^{II}(u_i^{I} - u_i^{II})}{z_i}\,\Phi\left(\frac{\beta_I c_i^{II}}{\beta_{II}c_i^{I}}\right) \qquad (21)$$

Expresia (21) a tensiunii electrice de difuziune reprezintă o extindere a formulei Henderson, care ține cont și de variația mobilităților ionilor prin granița de fază. După cum se vede, primul termen coincide cu cel dat de formalismul clasic Henderson (5), iar cel de-al doilea exprimă tensiunea electrică determinată de existența unor diferențe semnificative între valorile mobilităților ionilor în cele două soluții puse în contact (e.g., ca urmare a unor tării ionice foarte diferite ale acestor soluții).

Se observă că (20):

$$\lim_{c_i^{II}\to 0} c_i^{II}\,\Phi\left(\frac{\beta_I c_i^{II}}{\beta_{II}c_i^{I}}\right) = 0 \qquad (22)$$

$$\lim_{c_i^{I}\to 0} \Phi\left(\frac{\beta_I c_i^{II}}{\beta_{II}c_i^{I}}\right) = 0 \qquad (22')$$

și, deci, termenul al doilea din (21) este determinat doar de ionii prezenți în ambele soluții.

Partea experimentală

Pentru estimarea contribuției pe care o are termenul al doilea din membrul drept al expresiei (21) la valoarea totală a tensiunii electrice de difuziune g_D, s-au determinat tensiunile electrice ale următoarelor pile de concentrație cu transport:

ES//LiCl (c)//ER (23)

ES//NaCl (c)//ER (23')

ES//KCl (c)//ER (23'')

Electrodul-sumă ES a avut drept electrod intern de referință un electrod de calomel saturat, iar drept soluție specială o soluție de LiCl (0,1M). Pentru confecționarea lui s-a folosit corpul unui electrod de referință (de calomel saturat) cu dublă joncțiune, de proveniență indigenă.

Compartimentul extern al acestui corp este prevăzut cu un orificiu pentru introducerea soluției speciale și se termină cu o porțiune tronconică cu șlif pe o anumită lungime a suprafeței sale laterale externe

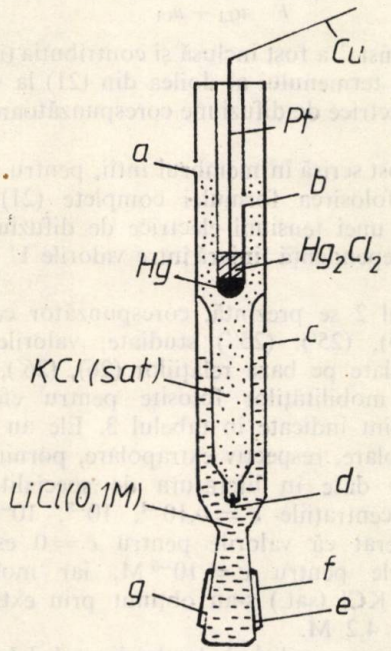


Fig. 1. Schema de principiu a electrodului-sumă folosit:

a — orificiu pentru umplerea compartimentului intern; *b* — orificiu pentru realizarea contactului Hg_2Cl_2/KCl(sat); *c* — orificiu pentru umplerea compartimentului extern cu soluția specială de LiCl(0,1M); *d* — joncțiune din material poros pentru asigurarea contactului KCl(sat)//soluție specială; *e* — capăt terminal tronconic cu șlif pe suprafața laterală externă; *f* — inel tronconic cu șlif pe suprafața laterală internă; *g* — orificiu pentru realizarea contactului soluție specială//soluție de analizat.

(șliful-tată), peste care se suprapune, prin glisare, un inel tronconic concentric, a cărui suprafață laterală internă reprezintă șliful-mamă. Evident, un orificiu practicat în șliful-tată asigură contactul între soluția specială și soluția de analizat. Figura 1 redă schema de principiu a electrodului-sumă utilizat.

Electrodul extern de referință ER a fost tot un electrod de calomel saturat cu dublă joncțiune avînd, însă, și compartimentul extern umplut cu KCl (sat.), iar pentru măsurarea tensiunilor electrice ale pilelor de concentrație (23, 23′, 23″) s-a utilizat un *p*H-metru digital cu impedanță mare de intrare ($10^{12}\,\Omega$).

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1. La partea inferioară a acestui tabel sînt trecute valorile distanțelor la origine (*a*) și ale pantelor (*b*) celor trei drepte de regresie U *vs*·lg *c*, obținute prin metoda celor mai mici pătrate, cît și valorile coeficienților de corelație liniară (*r*) corespunzători.

Tabelul 1

TENSIUNILE ELECTRICE U ALE PILELOR DE CONCENTRAȚIE ES//CCl(c)//ER; ES = Hg/Hg_2Cl_2/KCl(sat)//LiCl(0,1M); ER = Hg/Hg_2Cl_2 /KCl(sat); C = Li, Na, K; T = 298 K, PRECUM ȘI REZULTATUL ANALIZEI DE REGRESIE ȘI CORELAȚIE LINIARĂ CORESPUNZĂTOARE DEPENDENȚEI $U = a + b \lg c$.

c, mol/l	U, mV		
	LiCl	NaCl	KCl
$5\cdot10^{-5}$	54	54	53
10^{-4}	50	48	49
$5\cdot10^{-4}$	41	43	42
10^{-3}	39	35	38
$5\cdot10^{-3}$	28	29	27
10^{-2}	21	22	23
a (mV)	−4,57	−2,76	−2,28
b (mV)	−13,77	−13,10	−13,00
r	−0,993	−0,989	−0,995

b_m − 13,29 mV

Prelucrarea datelor experimentale

Pentru prelucrarea datelor experimentale s-a făcut abstracție, la început, de contribuția termenului al doilea din membrul drept al relației (21) la valoarea lui g_D. Atunci, tensiunea electrică de difuziune corespunzătoare joncțiunii lichide dintre soluția de determinat și clorura de potasiu a electrodului de referință poate fi considerată constantă în raport cu modificarea lui *c* și, prin urmare, tensiunile electrice ale pilelor studiate se exprimă prin:

$$U = \text{const} + \frac{RT}{F}\,\frac{\beta_{II}^{*} - \beta_{I}^{*}}{\beta_{II} - \beta_{I}}\,\ln\frac{\beta_{II}}{\beta_{I}} \qquad (24)$$

unde, β_I, β_I^* se referă la soluția specială de LiCl (0,1M), iar β_{II}, β_{II}^* la cea de determinat. Avînd în vedere faptul că, pentru domeniul de concentrații folosit, inegalitățile (6), și (6′) sînt satisfăcute, rezultă:

$$U = \text{const} + \frac{RT}{F}\,\frac{u_{Li} - u_{Cl}}{u_{Li} + u_{Cl}}\,\ln\frac{u_{+} + u_{-}}{0{,}1\,(u_{Li} + u_{Cl})} + \frac{RT}{F}\,\frac{u_{Li} - u_{Cl}}{u_{Li} + u_{Cl}}\,\ln c \qquad (24')$$

unde prin u_+, u_- s-au notat mobilitățile cationului, respectiv anionului soluției analizate.

Relația (24′) dă pentru sistemele (23), (23′), (23″) studiate, dependențe liniare U *vs. lg c* cu aceeași pantă. Valorile *r* obținute indică o corelație liniară U *vs. lg* c puternic semnificativă, iar valorile pantelor *b* sînt mutual compatibile, în acord cu relația (24′). În schimb, secvența obținută $a_{LiCl} < a_{NaCl} < a_{KCl}$ este exact opusă celei rezultate din relația (24′).

Se prelucrează apoi datele experimentale obținute luînd în considerare și contribuția termenului al doilea al relației (21) la valoarea lui g_D. În acest scop, vor fi explicitate mai întîi pilele de concentrație (23), (23′), (23″) studiate:

$$Hg/Hg_2Cl_2/KCl\ sat)//LiCl(0,1)//LiCl(c)//KCl\ (sat)\ /\ /\ Hg_2Cl_2/Hg \qquad (25)$$

$$Hg/Hg_2Cl_2/KCl\ (sat)\ //LiCl(0,1)//NaCl(c)//KCl\ (sat)/\ /\ Hg_2Cl_2/Hg \qquad (25')$$

$$Hg/Hg_2Cl_2/KCl\ (sat)//LiCl(0,1)//KCl(c)//KCl\ (sat)/\ /\ Hg_2Cl_2/Hg \qquad (25'')$$

După cum se vede, prima joncțiune este identică la cele trei sisteme studiate și nu depinde de concentrația *c* a soluțiilor analizate. Ca urmare, contribuția termenului al doilea din (21) la valoarea tensiunii electrice de difuziune corespunzătoare acestei joncțiuni este și ea independentă de *c*, deci fără influență

asupra valorii pantei dependenței U *vs.* lg *c*, motiv pentru care nu va mai fi scrisă explicit.

În ceea ce privește celelalte două joncțiuni, să se noteze prin $\bar{U}_i$, contribuția speciei ionice *i* la valoarea sumei celor două tensiuni electrice de difuziune. Folosind expresia termenului al doilea din (21), rezultă:

$$\bar{U}_{Li} = \frac{RT}{F} \frac{u_{Li;\,0,1} - u_{Li;\,c}}{u_{Li;\,c} + u_{Cl;\,c}} \Phi\left(\frac{u_{Li;\,0,1} + u_{Cl;\,0,1}}{u_{Li;\,c} + u_{Cl;\,c}}\right) \tag{26}$$

$$\bar{U}_K = 0$$

$$\bar{U}_{Cl} = \frac{RT}{F} \frac{u_{Cl;\,c} - u_{Cl;\,0,1}}{u_{Li;\,c} + u_{Cl;\,c}} \Phi\left(\frac{u_{Li;\,0,1} + u_{Cl;\,0,1}}{u_{Li;\,c} + u_{Cl;\,c}}\right) + \frac{RT}{F} \frac{u_{Cl;\,4,2} - u_{Cl;\,c}}{u_{K;\,4,2} + u_{Cl;\,4,2}} \Phi\left(\frac{u_{Li;\,c} + u_{Cl;\,c}}{u_{K;\,4,2} + u_{Cl;\,4,2}}\right)$$

în cazul pilei (25);

$$\bar{U}_{Li} = \bar{U}_{Na} = \bar{U}_K = 0$$

$$\bar{U}_{Cl} = \frac{RT}{F} \frac{u_{Cl;\,c} - u_{Cl;\,0,1}}{u_{Na;\,c} + u_{Cl;\,c}} \Phi\left(\frac{u_{Li;\,0,1} + u_{Cl;\,0,1}}{u_{Na;\,c} + u_{Cl;\,c}}\right) + \frac{RT}{F} \frac{u_{Cl;\,4,2} - u_{Cl;\,c}}{u_{K;\,4,2} + u_{Cl;\,4,2}} \Phi\left(\frac{u_{Na;\,c} + u_{Cl;\,c}}{u_{K;\,4,2} + u_{Cl;\,4,2}}\right) \tag{26'}$$

în cazul pilei (25'), respectiv:

$$\bar{U}_{Li} = 0$$

$$\bar{U}_K = \frac{RT}{F} \frac{u_{K;\,c} - u_{K;\,4,2}}{u_{K;\,4,2} + u_{Cl;\,4,2}} \Phi\left(\frac{u_{K;\,c} + u_{Cl;\,c}}{u_{K;\,4,2} + u_{Cl;\,4,2}}\right) \tag{26''}$$

$$\bar{U}_{Cl} = \frac{RT}{F} \frac{u_{Cl;\,c} - u_{Cl;\,0,1}}{u_{K;\,c} + u_{Cl;\,c}} \Phi\left(\frac{u_{Li;\,0,1} + u_{Cl;\,0,1}}{u_{K;\,c} + u_{Cl;\,c}}\right) + \frac{RT}{F} \frac{u_{Cl;\,4,2} - u_{Cl;\,c}}{u_{K;\,4,2} + u_{Cl;\,4,2}} \Phi\left(\frac{u_{K;\,c} + u_{Cl;\,c}}{u_{K;\,4,2} + u_{Cl;\,4,2}}\right)$$

în cazul pilei (25'')

Expresia tensiunii electrice U dată de (24') va trebui, deci, completată cu valoarea $\sum_i \bar{U}_i$:

$$U - \Sigma \bar{U}_i = \text{const}' + \frac{RT}{F} \frac{u_{Li} - u_{Cl}}{u_{Li} + u_{Cl}} \ln \frac{u_+ + u_-}{0,1\,(u_K + u_{Cl})} + \frac{RT}{F} \frac{u_{Li} - u_{Cl}}{u_{Li} + u_{Cl}} \ln c \tag{27}$$

unde în „const:" a fost inclusă și contribuția (independentă de *c*) termenului al doilea din (21) la valoarea tensiunii electrice de difuziune corespunzătoare primei joncțiuni.

$\Sigma \bar{U}_i$ a fost scrisă în membrul întîi, pentru a indica faptul că folosirea formulei complete (21) pentru exprimarea unei tensiuni electrice de difuziune conduce la o dependență liniară între valorile $U - \Sigma \bar{U}_i$ și ln *c*.

În tabelul 2 se prezintă, corespunzător celor trei sisteme (25), (25'), (25'') studiate, valorile $\bar{U}_i$ și $\Sigma \bar{U}_i$ calculate pe baza relațiilor (26), (26'), (26'').

Valorile mobilităților folosite pentru efectuarea calculelor sînt indicate în tabelul 3. Ele au rezultat prin interpolare, respectiv extrapolare, pornind de la valorile lor date în literatura de specialitate [13] pentru concentrațiile $c = 0{,}10^{-4}$, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}. S-a considerat că valorile pentru $c = 0$ estimează bine valorile pentru $c = 10^{-5}$ M, iar mobilitățile u_{Cl}, u_K în KCl (sat.) s-au obținut prin extrapolare pentru $c = 4{,}2$ M.

În continuare, utilizînd datele din tabelele 1 și 2, s-au calculat tensiunile electrice $U - \bar{U}$. Valorile rezultate împreună cu prelucrarea lor statistică (analiză de regresie și corelație liniară) sînt date în tabelul 4.

După cum se vede din tabelele 1 și 4, nu există deosebire semnificativă între coeficienții de corelație liniară corespunzători dependențelor U *vs.* lg *c*, respectiv $U - \bar{U}$ *vs.* lg *c*, valorile lor fiind practic identice pentru toate cele trei sisteme studiate [i.e., LiCl (*c*); NaCl (*c*); KCl (*c*)]. Aceeași concluzie rămîne valabilă și pentru pantele celor două dependențe. Într-adevăr, valorile *b* din tabelul 4 sînt mutual compatibile, iar valoarea medie $b_m = -13{,}25$ mV este practic identică cu cea corespunzătoare datelor din tabelul 1 (i.e., $b_m = -13{,}29$ mV).

În schimb, distanțele la origine (*a*) corespunzătoare celor două dependențe diferă semnificativ. Într-adevăr, în timp ce valorile din tabelul 1 satisfac, după cum s-a văzut, inegalitățile:

$$a_{LiCl} < a_{NaCl} < a_{KCl} \tag{28}$$

fiind în total dezacord cu relația (24'), cele din tabelul 4 satisfac inegalitățile:

$$a_{LiCl} > a_{KCl}; \quad a_{NaCl} > a_{KCl}; \quad a_{LiCl} < a_{NaCl} \tag{28'}$$

Tabelul 2

CONTRIBUȚIILE ($\bar{U}_i$) IONILOR INDIVIDUALI, DATORATE VARIAȚIEI MOBILITĂȚILOR LOR ȘI CONTRIBUȚIA TOTALĂ $\bar{U} = \sum \bar{U}_i$ LA VALORILE TENSIUNILOR ELECTRICE ALE PILELOR DE CONCENTRAȚIE ES//CCl(c)//ER; ES = $Hg/Hg_2Cl_2/KCl(sat)$//LiCl(0,1M); ER = $Hg/Hg_2Cl_2/KCl(sat)$; C = Li, Na, K; T = 298

c, mol/l	LiCl			NaCl		KCL		
	$\bar{U}_{Li}$, mV	$\bar{U}_{Cl}$, mV	$\bar{U}$, mV	$\bar{U}_{Cl}$, mV	$\bar{U}$, mV	$\bar{U}_K$, mV	$\bar{U}_{Cl}$, mV	$\bar{U}$, mV
$5 \cdot 10^{-5}$	−1,63	−1,72	−3,35	−1,64	−1,64	3,70	−1,50	2,20
10^{-4}	−1,60	−1,73	−3,33	−1,65	−1,65	3,64	−1,51	2,15
$5 \cdot 10^{-4}$	−1,52	−1,75	−3,27	−1,66	−1,66	3,58	−1,52	2,06
10^{-3}	−1,42	−1,76	−3,18	−1,68	−1,68	3,50	−1,54	1,96
$5 \cdot 10^{-3}$	−1,20	−1,81	−3,01	−1,72	−1,72	3,24	−1,47	1,77
10^{-2}	−0,95	−1,86	−2,81	−1,76	−1,76	2,97	−1,61	1,36

Tabelul 3

VALORILE MOBILITATILOR RELATIVE u_{Li}, u_{Na}, u_K, u_{Cl} FOLOSITE PENTRU OBȚINEREA DATELOR DIN TABELUL 2

c, mol/l	$u(\Omega^{-1}$ cm^2 echiv.$^{-1})$			
	Li+	Na+	K+	Cl⁻
$5\cdot10^{-5}$	33,3	43,4	64,3	65,2
10^{-4}	33,2	43,2	64,1	64,9
$5\cdot10^{-4}$	32,9	42,8	63,7	64,5
10^{-3}	32,5	42,4	63,3	64,0
$5\cdot10^{-3}$	31,7	41,5	62,0	62,8
10^{-2}	30,8	40,5	60,7	61,5
10^{-1}	27,5	—	—	55,8
4,2	—	—	48,0	48,5

Tabelul 4

TENSIUNILE ELECTRICE U — $\bar{U}$ — UNDE U ȘI $\bar{U}$ AU SEMNIFICAȚIILE ȘI VALORILE DIN TABELELE 1 ȘI 2 — CORESPUNZĂTOARE PILELOR DE CONCENTRAȚIE ES // CCl(c) // ER; ES = Hg/Hg_2Cl_2/ /KCl(sat) // LiCl(0,1M); ER = Hg/Hg_2Cl_2/KCl(sat); C = Li, Na, K; T = = 298 K, PRECUM ȘI REZULTATUL ANALIZEI DE REGRESIE ȘI CORELAȚIE LINIARĂ $U - \bar{U} = a + b \lg c$

c mol/l I	U $\bar{U}$, mV		
	LiCl	NaCl	KCl
$5\cdot10^{-5}$	57,35	55,64	50,80
10^{-4}	53,33	49,65	46,85
$5\cdot10^{-4}$	44,27	44,66	39,94
10^{-3}	42,18	36,68	36,04
$5\cdot10^{-2}$	31,01	30,72	25,23
10^{-2}	23,81	23,76	21,64
a (mV)	−2,08	−0,92	−3,26
b (mV)	−13,99	−13,05	−12,70
r	−0,993	−0,989	−0,996

dintre care numai cea din urmă este în dezacord cu relația (27).

Prin urmare, valorile obținute pentru distanțele la origine ale celor două dependențe U *vs.* lg c, respectiv U — $\bar{U}$ *vs.* lg c, pledează în favoarea relației (27), adică a expresiei complete (21) a unei tensiuni electrice de difuziune.

Un test comparativ și mai concludent îl oferă compararea valorilor $U_{LiCl}-U_{NaCl}$; $U_{NaCl}-U_{KCl}$; $U_{LiCl}-U_{KCl}$, respectiv $(U-\bar{U})_{LiCl}-(U-\bar{U})_{NaCl}$; $(U-\bar{U})_{NaCl}-(U-\bar{U})_{KCl}$; $(U-\bar{U})_{LiCl}-(U-\bar{U})_{KCl}$ cu valorile teoretice corespunzătoare, date atît de relația (24′), cît și de relația (27) (i.e., $\Delta U_t = \Delta(U-\bar{U})_t$) și care sînt:

$$b_t \ln \frac{u_{Li;c} + u_{Cl;c}}{u_{Na;c} + u_{Cl;c}}; \quad b_t \ln \frac{u_{Na;c} + u_{Cl;c}}{u_{K;c} + u_{Cl;c}};$$

$$b_t \ln \frac{u_{Li;c} + u_{Cl;c}}{u_{K;c} + u_{Cl;c}} \tag{29}$$

$$b_t = \frac{RT}{F} \frac{u_{Li;0,1} - u_{Cl;0,1}}{u_{Li;0,1} + u_{Cl;0,1}} \tag{29'}$$

unde s-a notat prin b_t panta teoretică identică a celor două dependențe U *vs.* lg c, respectiv $(U-\bar{U})$ *vs.* lg c, și s-a indicat faptul că mobilitățile u_{Li}, u_{Cl} care apar în expresia ei se referă la soluția specială de LiCl 0,1M. Comparația dintre cele trei seturi de valori (i.e., ΔU, $\Delta(U-\bar{U})$, respectiv $\Delta U_t = \Delta(U-\bar{U})_t$) este arătată în tabelul 5. După cum se vede, valorile teoretice sînt practic independente de concentrația c, iar cele experimentale, afectate de erori, se distribuie aleator în jurul unor valori medii, fapt care permite aprecierea comparativă a acordului celor două relații (24′), respectiv (27) cu datele experimentale pe baza valorilor medii trecute în ultima linie a tabelului. Această comparație pledează net în favoarea relației (27), întrucît variațiile $\Delta(U-\bar{U})$ și ΔU_t cresc monoton, valorile rapoartelor $\Delta U_t/\Delta(U-\bar{U})$ fiind, respectiv, 0,47, 0,45 și 0,46, în timp ce variațiile ΔU și ΔU_t prezintă aluri complet diferite, evidențiate și de valorile foarte diferite ale rapoartelor $\Delta U_t/\Delta U$, și anume: 2,58, −9,06, respectiv 14,06.

Concluzii

Folosirea în practica analitică a unui electrod-sumă presupune asocierea lui cu un electrod extern de referință, de obicei $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$(sat) sau Ag/AgCl/KCl(sat). Răspunsul potențiometric al elec-

Tabelul 5

VARIAȚIILE TENSIUNILOR ELECTRICE U, RESPECTIV U—$\bar{U}$ (TENSIUNILE AVÎND SEMNIFICAȚIILE ȘI VALORILE DIN TABELELE 1 ȘI 4) LA SCHIMBAREA ELECTROLITULUI ANALIZAT, COMPARATIV CU VALORILE TEORETICE $\Delta U_t = \Delta(U-\bar{U})_t$

c, mol/l	ΔU, mV			$\Delta(U-\bar{U})$, mV			$\Delta U_t = \Delta(U-\bar{U})_t$, mV		
	LiCl—NaCl	NaCl—KCL	LiCl—KCL	LiCl—NaCl	NaCl—KCl	LiCl—KCl	LiCl—NaCl	NaCl—KCl	LiCl—KCl
$5\cdot10^{-5}$	0	1	1	1,71	4,84	6,55	0,84	1,53	2,37
10^{-4}	2	−1	1	3,68	2,80	6,48	0,84	1,53	2,37
$5\cdot10^{-4}$	−2	1	−1	−0,39	4,72	4,33	0,84	1,54	2,38
10^{-3}	4	−3	1	5,50	0,64	6,14	0,84	1,56	2,40
$5\cdot10^{-3}$	−1	2	1	0,29	5,49	5,78	0,85	1,56	2,41
10^{-2}	−1	−1	−2	0,05	2,12	2,17	0,86	1,57	2,43
Valori medii	0,33	−0,17	0,17	1,81	3,43	5,24	0,85	1,54	2,39

trodului-sumă este dat, abstracție făcînd de un factor constant, de suma tensiunilor electrice de difuziune dintre soluția sa specială și soluția de analizat, respectiv soluția de analizat și KCl(sat). Atît soluția specială, cît și KCl(sat) au tării ionice foarte diferite de cea a soluției de analizat, motiv pentru care mobilitățile ionilor variază semnificativ prin cele două granițe de fază. Pentru a estima eroarea pe care o pot introduce în determinările analitice aceste variații de mobilități, s-a dedus teoretic o nouă expresie a unei tensiuni electrice de difuziune, care completează formula clasică Henderson cu încă un termen reprezentînd contribuția ionilor comuni, rezultată din diferența mobilităților lor în cele două soluții.

Formula obținută se referă la joncțiunile lichide dintre electroliții conținînd același solvent și reprezintă evident, o contribuție originală cu implicații multiple, de exemplu, în termodinamica pilelor de concentrație cu transport.

În ceea ce privește implicațiile în determinările de conductivitate cu electrozi-sumă, datele experimentale au arătat că, răspunsul potențiometric al unor astfel de electrozi este descris mai bine de noua formulă obținută (21).

Bibliografie

1. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S., LEIBOVICI, A., IVANOV, L., Brevet nr. 71465/25, 1979
2. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S., IVANOV, L., Rev. Chim. (București), 33, nr. 4, 1982, p. 367
3. LANGE, E., Z. Elektrochem., 55, 1951, p. 76 56, 1952, p. 94; 61, 1957, p. 1301
4. VAN RYSSELBERGHE, P., Z. Elektrochem., 58, 1954, p. 530
5. VAN RYSSELBERGHE, P., Electrochim. Acta, 8, 1963, p. 543 9, 1964, p. 1343
6. HENDERSON, P., Z. phys. Chem., 59, 1907, p. 118 63, 1908, p. 325
7. HERMANS, J. J., Rec. Trav. Chim., 57, 1938, p. 1373 58, 1939, p. 99
8. VETTER, K. J., „Electrochemical Kinetics", Ed. Academic Press, New York-London, 1967, p. 49
9. BONCIOCAT, N., Electrochim. Acta, 16, 1971, p. 509
10. BONCIOCAT, N., Teză de doctorat, Institutul Politehnic „Traian Vuia" — Timișoara, 1971
11. VETTER, K. J., „Electrochemical Kinetics", Ed. Academic Press, New York-London, 1967, p. 45
12. ANTROPOV, L. I., „Theoretical Electrochemistry", Ed. Mir Publishers, Moscova, 1972, p. 150
13. BORDA, M., Teză de doctorat, Universitatea Babeș-Bolyai, 1981.

Intrat în redacție: 22.XII.1983

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. B. Boron Compounds. 2nd Supplement. Volume 1. Boron and Noble Gases, Hydrogen, Oxygen, Nitrogen. **Tratatul Gmelin de Chimie Anorganică. Suplimentul 2, Volumul 1. Borul și gazele nobile, oxigenul, azotul,** Springer Verlag, Berlin, 1983, 508 pag.

Compușii borului au fost prezentați în 20 de volume ale tratatului Gmelin, urmate de un supliment cuprinzînd alte trei volume. Ritmul alert în care se desfășoară cercetările în chimia borului și numărul mare de publicații, ca și de rezultate semnificative, fac necesară completarea tratatului și menținerea la zi cu noi volume. Cea de a doua serie de suplimente, cu care începe volumul recenzat aici, reia succesiunea claselor de compuși ai borului, în aceeași ordine ca și setul de bază compus din cele 20 de volume amintite și primul supliment. Primul capitol, intitulat „Sistemul bor—gaze nobile" menționează calcule teoretice pentru ioni neobișnuiți, ca HeB^{3+} și HeB^{2+}, izolarea unui aduct $Ar.BF_3$ al cărui spectru de microunde a fost determinat la temperaturi joase, precum și compusul ionic $[XeF_5]$ $[BF_4]$.

Al doilea capitol, „Sistemul bor-hidrogen", prezintă noutățile din chimia boranilor, rezumînd lucrările publicate în perioada 1978—1980, numeroase — deși este vorba de un timp relativ scurt. Tocmai în această perioadă s-a acordat un premiu Nobel pentru cercetări legate de chimia boranilor (H. C. Brown, 1979, pentru reacția de hidroborare), ceea ce a stimulat din nou interesul pentru chimia hidrurilor de bor. Prezentarea noutăților din chimia boranilor este concentrată și rezumativă.

Printre cele mai semnificative realizări se numără sinteza unor noi hidruri de bor, a boranilor cu heteroatomi și a unor derivați metalo-boranici (care pot fi considerați combinații coordinative cu liganzi boranici), o mai bună înțelegere a naturii legăturii în boranii polinucleari și determinarea unui număr de structuri moleculare ale derivaților boranici.

Capitolul al 2-lea, intitulat „Sistemul bor — oxigen" rezumă noile informații despre chimia oxizilor de bor și boraților, ca și datele despre derivații unor cicluri cu bor și oxigen, esterii acidului boric și alți compuși înrudiți. Numărul mare de determinări structurale efectuate prin difracție de raze X a scos în evidență noi tipuri de structuri în chimia boraților și a fost urmat de lărgirea listei de principii care guvernează formarea anionilor poliborat. Borații prezintă o mare varietate structurală, concurată doar de aceea a silicaților, bazată pe posibilitatea borului de a forma tetraedre BO_4 și triunghiuri BO_3, pe capacitatea acestora de a se uni între ele în număr limitat (formînd anioni discreți, insulari) sau nelimitat (formînd polimeri anionici mono-, bi- și tri-dimensionali) ca și pe tendința borului de a forma cicluri stabile B_3O_3 (hexagonale).

Capitolul al 3-lea, intitulat „Sistemul bor—azot", tratează un alt capitol important în chimia borului, a cărui dezvoltare se bazează pe faptul că perechea bor—azot este izoelectronică cu legătura carbon—carbon, ceea ce permite, într-o mare măsură, imitarea (fără însă a se reduce numai la atît) chimiei organice prin structuri bazate pe schelete bor — azot. Nitrura de bor reține în mod deosebit atenția prin aplicații importante și, mai ales, prin proprietățile unei varietăți cu structură de tipul diamantului, cu duritate mai mare decît acesta. Nitrura de bor își găsește aplicații în ceramici speciale termorezistente, drept componentă a unor aliaje, material de umplere în polimeri, prelucrarea abrazivă a metalelor dure, ca lubrifiant solid (forma grafitică) și în alte domenii.

Alți compuși ai borului cu azot, studiați intens, sînt derivații tris-aminoborinei, $B(NH_2)_3$, bis-aminoborinei, $HB(NH_2)_2$, în care hidrogenul este înlocuit total sau parțial cu grupări organice, derivații borazinei ciclice $(HBNH)_3$ — analogii anorganici ai benzenului și compușilor săi —, precum și derivații altor heterocicluri anorganice formate din bor și azot. Volumul se încheie cu un index de formule, necesar pentru a ușura găsirea unui anume compus, pierdut într-un număr mare de derivați ai borului, descriși în acest volum.

Volumul recenzat constituie o completare utilă a seriei dedicate borului și contribuie la calitatea tratatului Gmelin de sursă unică, exhaustivă și la zi, de informații referitoare la chimia borului.

I. HAIDUC

scurte comunicări

LADISLAU KÉKEDY şi FIAMETTA KORMOS

Confecţionarea unor senzori electrochimici fără metal nobil, pe bază de film de SnO_2

Economia cu metale nobile a determinat iniţierea unor cercetări privind înlocuirea acestor metale în construcţia de senzori electrochimici. În acest scop, s-a studiat filmul de SnO_2 dopat cu Sb drept material de electrod, cunoscînd faptul că are calităţi electrochimice favorabile [1]: rezistenţă mecanică, chimică şi electrochimică foarte bună, conductibilitate electrică considerabilă, transparenţă (85—90%) în domeniul vizibil, vast domeniu de potenţiale utilizabile. Faţă de platină, are avantajul de a nu prezenta fenomene de suprafaţă: oxidare, reducere sau de adsorpţie. Filmul poate fi depus pe sticlă, ceea ce asigură o posibilitate de prelucrare convenabilă. În ultimele două decenii, acest material a fost utilizat la elaborarea de electrozi indicatori potenţiometrici [2—8], amperometrici [4, 8—11], fiind utilizat drept electrod în coulometrie [12, 13], la analiză prin redizolvare (stripping) [7, 14]. Pe bază de film de SnO_2 s-au elaborat şi senzori ionselectivi: pentru H^+ şi S^{2-} [14], respectiv, pentru ionul de Cl^- [15].

În urma unui amplu studiu teoretic şi experimental privind potenţialul redox al sistemului ferician/ferocian (I) pe electrodul-film de SnO_2 [17] s-a constatat că potenţialul redox al cuplului (I) în amestec echimolar este puternic stabilizat de KCl 1 M. În urma acestor constatări, s-a elaborat un electrod cu potenţial constant de tip redox (speţa zero) utilizabil ca electrod de referinţă. Filmul de SnO_2 s-a depus pe pereţii interni ai corpului electrodic din sticlă, iar contactul electric cu conductorul exterior s-a realizat prin intermediul unui strat de argint, depus pe partea superioară a corpului electrodic. Corpul electrodic astfel preparat s-a umplut cu o soluţie echimolară de (I) de concentraţie 5.10^{-1} M şi KCl 1 M. Contactul electrolitic cu mediul exterior s-a realizat prin intermediul unui mic cilindru de porţelan poros (fig. 1). Electrodul astfel preparat este închis cu un capac din plastic. Potenţialul acestui electrod este constant, de 240±1 mV la 20°C faţă de E.S.C., avînd un coeficient de temperatură de —1,5 mV/°C (în domeniul de 0—50°C), putînd fi utilizat drept electrod de referinţă. Electrodul astfel elaborat se remarcă printr-o stabilitate mare a potenţialului şi printr-o construcţie simplă, fără metal nobil.

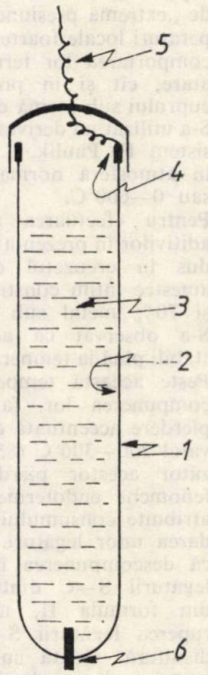


Fig. 1. Electrod de referinţă pe bază de film de SnO_2: *1* — corpul electrodului (sticlă); *2* — acoperire de film de SnO_2; *3* — electrolit; *4* — strat de argint; *5* — conductor izolat; *6* — frită de porţelan poros.

Electrodul de referinţă elaborat a fost utilizat la confecţionarea unui electrod de sticlă H^+-ion sensibil, fără metal nobil, fiind montat în electrodul de sticlă drept electrod de referinţă intern. În acest caz, electrolitul din electrod trebuie să fie în acelaşi timp un tampon redox şi un tampon de *p*H. În absenţa tamponului de *p*H, *p*H-ul soluţiei interne creşte cu timpul din cauza dizolvării alcaliilor din sticla sodică *p*H-activă. Această creştere a *p*H-ului nu afectează potenţialul electrodului de referinţă, duce însă la creşterea potenţialului de asimetrie a electrodului de sticlă. Din acest motiv, electrolitul intern din electrodul de sticlă a avut următoarea compoziţie: fericianură de potasiu: ferocianură de potasiu 1:1; 10^{-1}M + KCl 1 M şi soluţie tampon de *p*H = 7 în raport de 1:1 faţă de tamponul redox menţionat. S-a ales un *p*H = 7 deoarece la acest *p*H potenţialul redox al sistemului este independent de *p*H. Confecţionarea electrodului este simplă. Balonaşul din sticla *p*H-activă se suflă la capătul unui tub de sticlă de dimensiune adecvată, al cărui interior a fost acoperit, în prealabil, cu filmul de SnO_2. După introducerea soluţiei interne menţionate, tubul se închide, contactul electric extern realizîndu-se în modul descris mai înainte la electrodul de referinţă. Electrodul de sticlă astfel confecţionat are toate caracteristicile unui electrod de sticlă *p*H-sensibil obişnuit, cu avantajul că nu conţine metal nobil şi că nu necesită ecranare metalică, filmul semiconductor de SnO_2 servind şi la acest scop.

O baghetă de sticlă acoperită cu SnO_2 a fost utilizată la confecţionarea unui electrod *p*H-sensibil prin depunerea electrolitică de stibiu pe acest suport. Electrodul obţinut are caracteristicile electrodului de stibiu metalic, se remarcă printr-o rezistenţă electrică mai mare şi, datorită suportului de sticlă, este sensibilă la ioni de F^-. Construcţia este foarte simplă şi uşor de realizat.

Prof. dr. LADISLAU KÉKEDY, Universitatea din Cluj-Napoca Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. FIAMETTA KORMOS, Institutul de Chimie—Cluj-Napoca.

Bibliografie

1. KÉKEDY, L., KORMOS, F., Rev. chim. (Bucureşti), nr. 2, **30**, 1979, p. 139
2. DUBROVINSKY, V. Y., KUMOK, V. N., Zh. Anal. Khim. **19**, 1961, p. 1159
3. COOPER, W. ,Nature 194, 1962, p. 569
4. KUWANA, T., DARLINGTON, R. K., LEEDY, D. W., Anal. Chem. **36**, 1964, p. 2023.
5. KANE, J., SCHWEIZER, H. P., KERN, W., J. Electrochem. Soc. **122**, 1975, p. 1144
6. KÉKEDY, L., KORMOS, F., Talanta, **26**. 1979, p. 584
7. LAITINEN, H. A., Denki Kagaku, **44**, 1976 p. 626
8. ELLIOT, O., ZELLMER, O. L., LAITINEN, H. A., J. Electrochem. Soc. **117**, 1970, p. 1343.
9. GRUENDLER, P., BOETTGER, T., Chem. Anal. **25**, 1980, p. 1089
10. YONEYAMA, H., LAITINEN, H. A., J. Electroanal. Chem., **75**, 1977, p. 64.
11. UCHIDA, J., TOSHIMA, S., J. Appl. Electrochem., **9**, 1979, p. 647
12. PROPST, R. C., Anal. Chem., **41**, 1969, p. 910.
13. PROPST, R. C., Anal. Chem., **43**, 1971, p. 994.
14. BLADEL, W. J., WANG, J., Anal. Chem., **51**, 1979, p. 1724
15. LAITINEN, H. A., HSEU, T. M., Anal. Chem., **51**, 1979, p. 1550
16. CHA, H., CHOO, K. Y., KIM, H., Taehan Hwahakoe Chi, **25**, 1981, p. 127, Chem. Abstr. 95,157234p
17. KÉKEDY, L., OLARIU, M., KORMOS, F., Analysis, **10**, 1982, p. 288

Intrat în redacţie: 27.II.1984

GEORGE KALMUȚCHI, JEAN HERDAN

Comportarea termoanalitică a produșilor de reacție a izobutenei sulfoclorurate cu unii alchilxantogenați alcalini

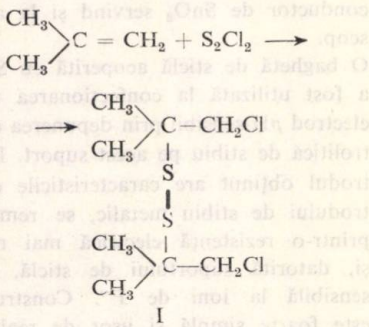
În vederea îmbunătățirii calității lubrifianților se utilizează, pe scară tot mai largă, aditivii. Un rol important revine aditivilor care micșorează frecarea și uzarea pieselor în mișcare relativă și împiedică apariția gripajului la ruperea peliculei de ulei. Acești aditivi sînt cunoscuți sub denumirea de aditivi antiuzură și de extremă presiune.

Se acceptă, în general, că aditivii de extremă presiune acționează prin descompunere pe suprafețele metalice în contact, produșii de descompunere reacționînd cu metalul și formînd produși de reacție, care joacă rolul de lubrifiant solid, împiedicînd astfel apariția gripajului [1].

Este cunoscută utilizarea derivaților acizilor alchilxantogenici ca aditivi antiuzură și de extremă presiune [2].

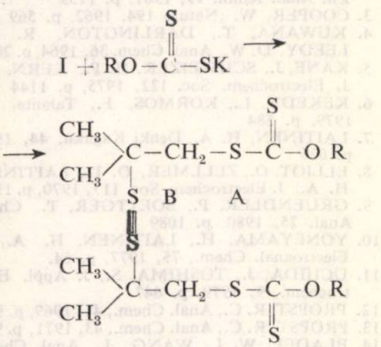
S-au obținut asemenea derivați prin reacția izobutenei sulfoclorurate cu alchilxantogenați alcalini.

Sulfoclorurarea izobutenei cu diclorură de disulf este descrisă în literatură, acceptîndu-se pentru produsul de reacție structura I [3].



I

În realitate, produsul de reacție are o structură complexă, compusul cu structura I fiind numai unul din componenți [4]. Prin reacția produsului I cu alchilxantogenați alcalini, s-au obținut compușii II care prezintă proprietăți de reducere a uzurii și de extremă presiune.



a) R = $-C_2H_5$

b) R = $-C_3H_7$

c) R = $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

d) R = $-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

e) R = $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$

f) R = $-CH_2-C_6H_5$

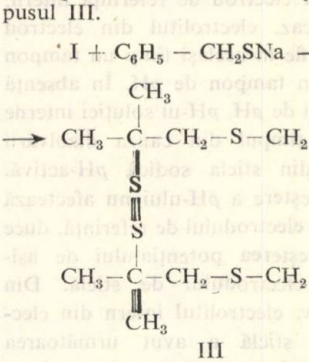
II

În scopul elucidării mecanismului de acțiune a acestor compuși, în condiții de „extremă presiune", (presiuni și temperaturi locale foarte ridicate) s-a studiat comportarea lor termoanalitică, atît ca atare, cît și în prezența fierului sau cuprului sub formă de pulbere.

S-a utilizat un derivatograf Q 1500 MOM sistem F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely în atmosfera normală între 0—1000°C sau 0—600°C.

Pentru efectuarea analizei termice a aditivilor în prezența metalelor, s-a introdus în creuzetul derivatografului un amestec intim constituit din 30% aditiv și 70% metal sub formă de pulbere. S-a observat că acești compuși sînt stabili pînă la temperaturi de circa 100°C. Peste această temperatură, începe descompunerea lor, fapt marcat printr-o pierdere accentuată de greutate în intervalul 200—300°C (85—98%). Corespunzător acestor pierderi, s-au observat fenomene endoterme între 230—290°C, atribuite consumului de energie la scindarea unor legături. Se poate considera că descompunerea începe cu scindarea legăturii S—C dintre atomii A și B din formula II, urmată imediat de ruperea legăturii S—S din puntea de disulfură. Odată cu creșterea lungimii lanțului din radicalul R, se observă creșterea stabilității compusului. Astfel, temperatura de descompunere crește de la 225°C la compusul II a (R=—C_2H_5), la 290°C la compusul II c (R=—C_4H_9). Ramificarea catenei are ca urmare, în unele cazuri, micșorarea temperaturilor de descompunere (compusul II e), în timp ce în alte cazuri acestea nu sînt afectate (compusul II d).

Prin reacția compusului I cu benzilmercaptidă de sodiu s-a obținut compusul III.



III

Analiza termică gravimetrică și analiza termică diferențială a compusului III arată că descompunerea are loc tot în intervalul 200—300°C, maxima endotermei pe curba ATD fiind situată la 290°C. Cea mai labilă legătură din compusul III este legătura S—S și endoterma de la 290°C, se poate atribui scindării acestei legături.

Rezultă că valoarea de 290°C reprezintă temperatura maximă de descompunere a acestor tipuri de structuri. La această temperatură, are loc fie scindarea legăturilor S—C, fie a legăturii S—S, fie a ambelor legături.

La analiza probelor cu adaos de fier se observă că pierderile în greutate au loc într-un interval mai larg începînd de la 100—150°C și terminînd la 300°C și sînt mai mici, iar fenomenele endoterme de la 230—300°C se micșorează, sau dispar și în schimb apar sau urmează fenomene exoterme. La toate probele se observă după pierderea în greutate o creștere lentă în greutate a probei care, în funcție de probă, se desfășoară pînă în jur de 400—500°C și apoi devine mai intensă, terminîndu-se la temperaturi cuprinse între 540—690°C. Această creștere mai intensă în greutate corespunde întotdeauna unei exoterme foarte intense pe curba ATD, cu maxima între 475—550°C (uneori cu 2 maxime ca la probele II e, II b). Creșterea în greutate atinge valori cuprinse între 80—100% din greutatea inițială. Toate curbele ATD prezintă o endotermă sau o revenire spre linia de zero în jur de 630°C și o exotermă în jur de 960°C (în 3 cazuri cu 2 vîrfuri).

Fenomenele exoterme care se manifestă între 260—370°C ar putea fi atribuite unei reacții dintre produșii de descompunere a aditivilor și fierul adăugat în probă. Deoarece aditivul conține sulf, se poate presupune că, în prima fază, se formează o sulfură a fierului care la 450—500°C arde cu eliminare de SO_2 și formare de Fe_2O_3 [5]. Aceasta ar corespunde atît celei de-a 2-a creșteri în greutate pe curba TG și exotermelor de la 475—550°C pe curba termică diferențială. S-a remarcat că în curba termică diferențială a piritei, FeS_2, apare o exotermă intensă la 450°C.

La probele cu adaos de cupru, se observă pe curbele termice diferențiale o primă endotermă la 110—160°C. și apoi o exotermă (sau un umăr exoterm) situată între 180—215°C și o nouă exotermă în jur de 250—300°C la probele II e, II b, II c, II a și la 370°C la proba II d. Pierderea în greutate începe în jur de 160—180°C și este maximă la 270—290°C. După aceste temperaturi, se poate observa o primă creștere în greutate de 12,5—28% din pierderea totală care, în funcție de probă, are loc pînă la 500—600°C. La aceste temperaturi, pe curba termică diferențială se evidențiază o exotermă. Urmează apoi o nouă creștere în greutate de 30—57% din pierderea totală care are loc pînă la circa 800°C, iar pe curba termică diferențială se evidențiază o nouă exotermă. În continuare, are loc o nouă pierdere în greutate de 11,6—36% din pierderea

Dr. chim. GEORGE KALMUȚCHI și dr. chim. JEAN HERDAN, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării-Ploiești.

inițială, corespunzător unei endoterme situate între 855—880°C, după care urmează o exotermă intensă, situată între 900—970°C.

Și în acest caz, se observă că, în prezența metalului, endotermele situate în funcție de probă la 230—290°C dispar și sînt înlocuite de fenomene exoterme. În general, aditivii în prezența cuprului devin mai stabili, în sensul că descompunerea termică începe la o temperatură mai ridicată (160—180°C). Exotermele situate la 180—215°C și cele de la 250—300°C ar corespunde începutului reacției cuprului cu produșii de descompunere a aditivului. Sulful din molecula aditivului reacționează, probabil, cu metalul, cuprul, formînd o sulfură. Pentru aceasta pledează faptul că pe curba termică diferențială a calcozinei — Cu_2S — se observă o exotermă foarte intensă între 475 și 525°C — cu maxima la 510°C — cauzată de oxidarea calcozinei, iar la 820°C apare un efect endoterm intens, a cărui cauză nu este cunoscută [6]. În curba termică diferențială a covelinei — CuS — apare același efect. După cum s-a arătat, în curbele termice diferențiale ale probelor acest efect este deplasat spre 855—880°C

S-ar putea deci afirma că produșii de descompunere a aditivilor formează inițial o sulfură a cuprului, care apoi se oxidează și, în final, produsul de oxidare se descompune în jur de 800°C.

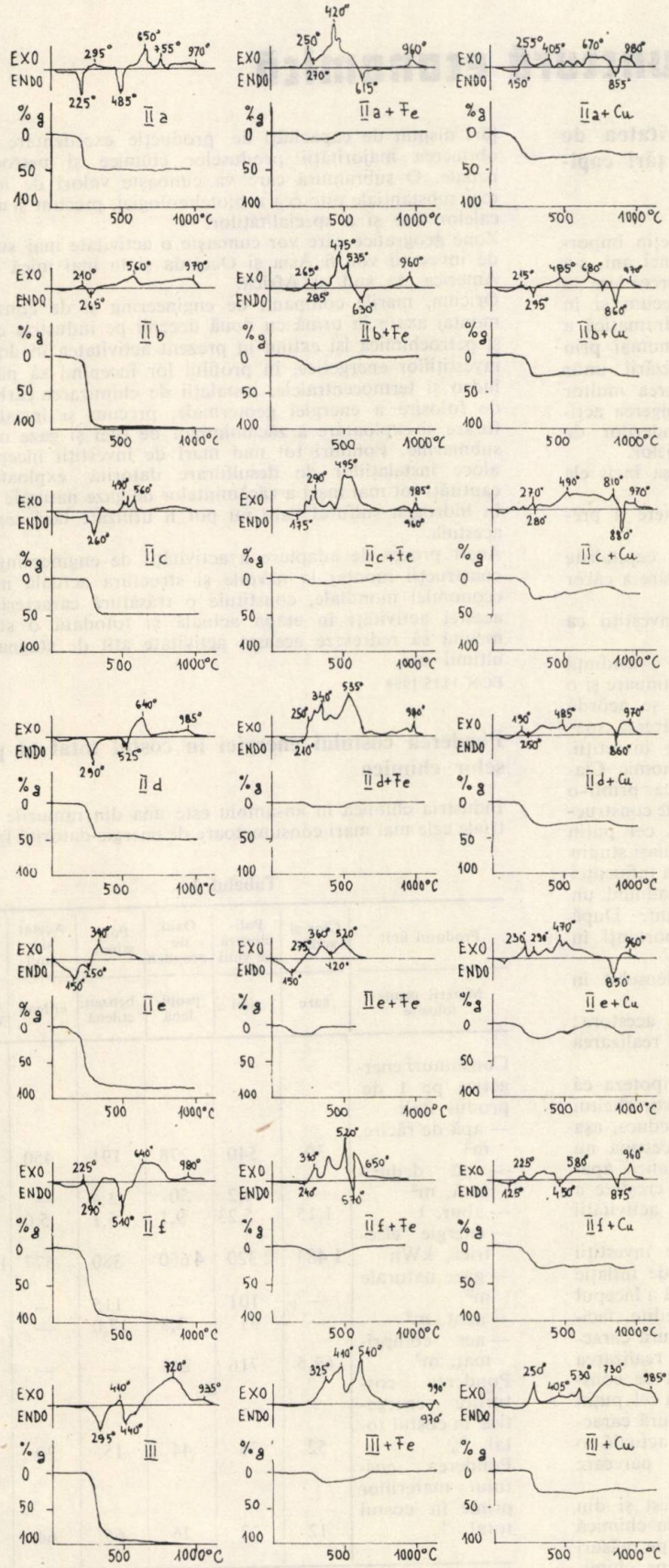


Fig. 1. Termogramele probelor IIa ÷ f și III.

Concluzii

S-a efectuat analiza termică (ATD + ATG) a produșilor de reacție a izobutenei sulfoclorurate cu unii alchil xantogenați alcalini, ca atare, precum și în prezența fierului sau a cuprului metalic pulvis, în atmosfera normală. Produșii se descompun în intervalul 200—300°C, stabilitatea termică crescînd odată cu creșterea lungimii lanțului de atomi de carbon din radicalul organic (R).

Ramificarea duce la micșorarea stabilității termice.

În prezența metalelor endotermale, observate la produșii ca atare la temperaturi de 230—290°C, se micșorează sau dispar și apar sau urmează fenomene exoterme, care pot fi atribuite reacției dintre produșii de descompunere a aditivilor cu metalul.

Atît în prezența fierului cît și a cuprului probele prezintă o pierdere în greutate intensă pînă la 300°C, după care urmează o creștere în greutate în 2 etape, pe curbele ATD evidențiindu-se exoterme. În cazul cuprului, se mai observă o nouă pierdere mică de greutate la 855—880°C corespunzătoare unei endoterme pe curba ATD. Se presupune că aceste fenomene se datoresc formării în primă etapă a unei sulfuri metalice, care apoi se oxidează.

Bibliografie

1. FALBE, J., HASSERODT, V., Katalysatoren Tenside und Mineralöladditive, Georg. Thieme Stuttgart, 1978, p. 247
2. RANEY, M. W., Lubricant Additives — Recent Developments, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1978
3. BRIDGER, R. F. și LANDIS, Ph. S., Brevet S.U.A., nr. 4123372, 1978, cf. Chem. Abstr, 90, 89869, 1979
4. HERDAN, J., IORDACHE, GH., VĂLEANU, G. și ROCIU, C., Derivații di (β-clorizobutil) disulfurii, o nouă clasă de aditivi polifuncționali pentru lubrifianți, al II-lea Congres Național de Chimie, București, 1981
5. NENIȚESCU, C. D., Chimie generală, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972, p. 1016.
6. TODOR, N., Analiza termică a mineralelor, Ed. Tehnică, București, 1972, p. 127

Intrat în redacție: 12.XII.1983

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Perspective mai optimiste privind activitatea de investiții în industria chimică din unele țări capitaliste

Cu excepția țărilor în curs de dezvoltare, ce dețin importante zăcăminte de țiței și în care, în ultimii cinci ani, s-a desfășurat un amplu program de investiții cu precădere în industria petrochimică, în țările capitaliste, precum și în cele din lumea a treia a avut loc o blocare dramatică a activității de investiții, care s-a manifestat nu numai prin decalarea sau abandonarea definitivă a realizării unor proiecte pentru instalații noi, ci și prin închiderea multor șantiere la instalațiile în curs de realizare, restrîngerea activității fiind trăsătura caracteristică a întreprinderilor de construcții-montaj și a celor de execuție a utilajelor.

Cauzele acestui fenomen sînt bine cunoscute, așa încît ele vor fi doar amintite:

— criza economică mondială accelerată de creștere a prețului resurselor energetice;

— creșterea în ultimele două decenii în țările capitaliste dezvoltate a unor capacități de producție excedentare a căror grad de utilizare a început să scadă an de an;

— dobînzile prohibitive impuse titularilor de investiții ca urmare a ratei mari de inflație.

În anul acesta în economia mondială se constată o tendință de reducere a ratei de inflație și se așteaptă în continuare și o reducere a ratei dobînzilor pentru creditele ce se acordă titularilor de investiții, fapt ce constituie după părerea specialiștilor, un element pozitiv în activitatea de investiții.

Conform unui studiu efectuat de Institutul Economic Claremont din California economia mondială trece printr-o nouă perioadă în care activitatea de engineering și de construcții montaj se va redresa, perioadă care va dura cel puțin pînă la sfîrșitul actualului deceniu. Conform aceluiași studiu rezultă că unii economiști supraapreciază ponderea influenței prețului țițeiului în activitatea de investiții el rămînînd un factor determinant, dar nu și cel mai important. După părerea autorilor, alți trei factori sînt mai importanți în evoluția activității de investiții, și anume:

— dezvoltarea economică generală și în mod deosebit în țările industrializate;

— prețul resurselor energetice și disponibilul acestora;

— disponibilul de capital ce poate fi folosit la realizarea unor noi obiective de investiții.

În ceea ce privește evoluția prețului țiț iului în ipoteza că țările membre OPEC vor reuși să-l mărească, ele vor cheltui mai mult pentru extracția lui iar exportul se va reduce, așa încît, în final, o creștere artificială a prețului acestuia nu ar duce pentru țările producătoare decît la beneficii aparente. O scădere a prețului țițeiului va stimula o creștere a consumului acestuia și, implicit, o intensificare a activității de investiții în industria chimică și petrochimică.

Mai importantă pentru stimularea activității de investiții este rata dobînzilor. În măsura în care procesul de inflație se stabilizează la o rată mai mică, și această tendință a început să se contureze, se vor reduce și dobînzile la credite, facilitînd realizarea de noi investiții. Oricum, o trăsătură caracteristică a noilor obiective de investiții constă din realizarea unor obiective mai mici, cu o durată mai scurtă de construcții-montaj și cu o desfacere certă a producției cel puțin pe durata de amortizare a investiției. O altă trăsătură caracteristică a activității de investiții în perioada actuală o constituie reprofilarea acestei activități într-o oarecare măsură pe regiuni.

Astfel, în țările industrializate din Europa de Vest și din America de Nord principalele investiții în industria chimică sînt axate pe modernizarea instalațiilor existente, pe măsuri de reducere a poluării mediului înconjurător și pe chimizarea (gazeificare, lichefiere) cărbunilor, întrucît aceste țări dispun de capacități de producție excedentare pentru obținerea majorității produselor chimice și petrochimice uzuale. O subramură care va cunoaște valori de investiții mai substanțiale este cea a biotehnologiei, precum și a chimicalelor fine și a specialităților.

Zone geografice care vor cunoaște o activitate mai susținută de investiții vor fi Asia și Oceania și în mai mică măsură America de sud și Africa.

Oricum, marile companii de engineering și de construcții-montaj axate în urmă cu două decenii pe industria chimică și petrochimică își extind în prezent activitatea în domeniul investițiilor energetice, în profilul lor începînd să pătrundă hidro și termocentralele, instalații de chimizarea cărbunilor, de folosire a energiei geotermale, precum și instalații de forare și exploatare a zăcămintelor de țiței și gaze naturale submarine. Fonduri tot mai mari de investiții încep să se aloce instalațiilor de desulfurare datorită exploatării în cantități tot mai mari a zăcămintelor de gaze naturale bogate în hidrogen sulfurat care nu pot fi utilizate fără separarea acestuia.

Acest proces de adaptare a activității de engineering și de construcții montaj la nevoile și structura actuală nouă, a economiei mondiale, constituie o trăsătură caracteristică a acestei activități în etapa actuală și totodată o strategie menită să redreseze această activitate atît de stagnantă în ultimii ani.

ECN 1115/1984

M.L.

Ponderea costului energiei în costul total al produselor chimice

Industria chimică în ansamblu este una din ramurile industriale cele mai mari consumatoare de energie datorită faptului

Tabelul 1

Produsul finit	Clor și sodă*	Policlorură de vinil	Oxid de propilen	Polistiren	Acetat de vinil	Ferocrom**
Materii prime folosite	sare	țiței	propilenă	benzen, etilenă	etilenă	minereu de crom
Consumuri energetice pe t de produs finit						
— apă de răcire, m³	30	540	278	191	450	150
— apă dedurizată, m³	—	4,2	50	3,4	—	—
— abur, t	1,15	5,23	9,1	5,1	5,0	—
— energie electrică, kWh	1 483	2 320	4 660	380	577	13 750
— gaze naturale m³	—	101	—	115	—	40
— azot, m³	—	31	3,5	17,0	—	—
— aer comprimat, m³	62,5	716	243	—	—	250
Ponderea costurilor energetice în costul total, %	52	38	44	15	20	34
Ponderea costului materiilor prime în costul total, %	12	22	26	65	64	42

* o tonă este alcătuită din 477 kg clor și 523 kg hidroxid de sodiu.
** exprimat în crom

că ea consumă o parte din resursele energetice sub formă de materii prime, iar o altă parte sub diferite forme de energie (electrică, termică etc.). Această poziție a industriei chimice printre celelalte ramuri industriale a generat de mai multe decenii o amplă activitate de cercetare în vederea reducerii consumurilor energetice pe ansamblu, activitate ce s-a soldat cu un mare număr de rezultate pozitive în toate subramurile acestei industrii, cîteva exemple succinte confirmînd pe deplin aceste realizări. Astfel, folosirea de noi tehnologii în care presiunile de lucru și temperaturile se reduc, folosirea de noi catalizatori cu o selectivitate îmbunătățită care să împiedice formarea în cantități mari a unor subproduse a căror separare implică de asemenea consum de energie, precum și folosirea de enzime drept catalizatori biologici în unele procese, sînt în fond căi de reducere a consumurilor energetice aplicate în industrie.

Creșterea prețului resurselor energetice pe plan mondial în ultimii ani a modificat structura costurilor produselor chimice în sensul creșterii ponderii acestora în prețul de cost total și a dus în mod inerent la necesitatea depunerii unor eforturi prin reducerea în continuare a consumurilor energetice în industria chimică.

Dintr-un studiu efectuat în R.F. Germania rezultă că în această țară industria chimică ocupă printre celelalte ramuri industriale locul al doilea în ceea ce privește consumul de energie, în multe produse chimice de mare tonaj ponderea costurilor energetice în costul total ocupînd un rol important. În tabelul 1 se indică consumurile specifice energetice pentru cîteva produse chimice importante, precum și ponderea costurilor energetice în prețuri 1982 în costul total al acestora.

Din examinarea acestui tabel se desprinde necesitatea reducerii în continuare a consumurilor energetice pentru reducerea ponderii costului acestora în costul total al produsului.

Chem. Ind. 2/1984

M.L

tehnico-științifice

Etilena din gaze naturale lichefiate (II)

Într-o notă anterioară s-au prezentat succint aspectele conjuncturale ce au dus la utilizarea gazelor naturale lichefiate pentru obținerea etilenei. În această notă se analizează variantele tehnologice de piroliză și separare a produselor rezultate, precum și eficiența acestora. Majoritatea instalațiilor moderne pentru obținerea etilenei cuprind următoarele secții; cracare, comprimarea gazelor cracate, precum și separarea produselor utile din gazele cracate prin fracționare la temperaturi joase. În funcție de compoziția materiei prime folosite la cracare, condițiile de operare a unei instalații de piroliză variază în limite largi.

În linii mari, la instalația de cracare, gazele rezultate de la cuptorul de piroliză sînt supuse unui amplu șir de operații, ca: separarea hidrogenului și a metanului, separarea etilenei și a propilenei de mare puritate, a etanului și propanului a fracțiunii C4 și a fracțiunii lichide rezultate. Instalația trebuie să cuprindă, de asemenea, utilajele necesare separării gazelor acide, instalații de uscare a gazelor înaintea operațiilor de fracționare și instalații de separare a acetilenei. În instalațiile de separare se urmărește folosirea unei temperaturi maxime limită care să prevină apariția proceselor de polimerizare care pot duce la înfundarea instalațiilor și o temperatură minimă limită, sub care hidrocarburile pot cristaliza înfundînd, de asemenea, instalațiile.

În ceea ce privește procesele de separare, există mai multe variante tehnologice. Astfel, acetilena poate fi separată din gazele de cracare în prezența hidrogenului rezultat din cuptorul de piroliză sau a unei fracțiuni C2 demetanizată și depropanizată. Numărul de trepte de comprimare a gazelor rezultate din cuptoarele de piroliză poate varia între 4 și 6 în funcție de raportul global de compresie și de limitele de temperaturi ale fiecărei faze de separare.

În rîndurile de mai jos se prezintă 3 variante tehnologice pentru o instalație cu o capacitate de producție de 590 000 t/an etilenă folosind ca materie primă un amestec de etan-propan, într-o proporție molară 70:30. Din instalație rezultă etilenă aptă pentru polimerizare, propilenă aptă pentru chimizare, un amestec de hidrocarburi C4, o fracțiune lichidă ce poate fi utilizată drept combustibil, hidrogen cu o puritate de 95 moli%, și un gaz rezidual bogat în metan. Etanul și propanul nereacționate sînt reintroduse în circuit.

În toate cele trei variante tehnologice gazele rezultate din cuptoarele de piroliză sînt mai întîi spălate cu apă, apoi comprimate în trei trepte și spălate cu o soluție alcalină. În varianta I gazele rezultate de la spălarea cu soluția alcalină sînt supuse celei de a patra trepte de comprimare și apoi uscării. Gazele uscate sînt în continuare trimise în instalația de deetanizare. Vaporii supraîncălziți din instalația de etanizare sînt comprimați la presiunea de 38 at (a 5-a treaptă de comprimare) și trimiși la instalația de hidrogenare, unde acetilena este hidrogenată la etilenă și etan cu ajutorul hidrogenului existent în gaze și rezultat din procesul de piroliză, în prezența unui catalizator de paladiu. Gazele rezultate din reactorul de hidrogenare sînt trimise într-o instalație de demetanizare și apoi în instalația de răcire. De aici se separă hidrogenul și gazele reziduale, pe de o parte, și fracțiunile C2; C3; C4 + pe de altă parte. Aceste fracțiuni sînt introduse succesiv într-o serie de coloane de distilare la temperaturi joase, din ele separîndu-se etilena de etanul antrenat, care se recirculă. Fracțiunea C3+ separată în instalația de deetanizare este trimisă la o instalație de depropanizare după ce în prealabil a fost supusă hidrogenării metilacetilenei și propadienei în vederea creșterii producției de propilenă și propan, care se recirculă. Din instalația de depropanizare se separă, de asemenea, fracțiuni C4+. În varianta a II-a, comună cu prima pînă la operația de uscare a gazelor, acestea sînt trimise în continuare la o instalație de depropanizare de unde, pe la baza coloanei se separă fracțiunea C4 + de restul produselor rezultate. Acestea sînt comprimate la presiunea de 38 at (a patra treaptă de comprimare) și supuse hidrogenării. În reactorul de hidrogenare, acetilena este hidrogenată preferențial la etilenă, iar metilacetilena este hidrogenată la propilenă în proporție de 90%. Propadiena existentă este selectiv hidrogenată la propilenă în proporție de 35%.

Produsele rezultate sînt supuse demetanizării și apoi răcite la temperaturi joase pentru separare. Din proces se separă după răcire hidrogenul și gazele reziduale, bogate în metan, de fracțiunea C2—C3. Din această fracțiune se separă mai întîi etilena de etan, care se recirculă, și apoi propilena de propan, care, de asemenea, se recirculă. Fracțiunile mai grele rezultate de la deetanizare, înainte de a fi introduse în instalația de separare a propilenei, sînt trecute printr-un reactor de hidrogenare C3 în care, pierderile de propilenă determinate de hidrogenarea acestuia la propan, sînt mult mai mici decît în varianta I. În varianta a II-a comună cu celelalte două pînă la spălarea gazelor rezultate din cuptoarele de piroliză cu soluția alcalină, acestea sînt în continuare comprimate în două trepte (a patra și a cincea) și apoi uscate. Gazele uscate sînt supuse demetanizării și apoi răcite la temperaturi joase pentru separare. După răcire se separă hidrogenul și gazele reziduale bogate în metan de fracțiunile C2 +. Acestea sînt introduse în instalația de deetanizare de unde fracțiunea C2 este introdusă în reactorul de hidrogenare a acetilenei, iar fracțiunea C3+ în instalația de depropanizare, după ce în prealabil este trecută printr-un reactor de hidrogenare a metilacetilenei și propadienei.

Dintr-un studiu economic privind evaluarea instalației la capacitatea menționată rezultă că în comparație cu varianta I în prețuri S.U.A. apreciate pentru anul 1985, costul utilajelor este în varianta a II-a cu 200 000 dolari mai mic și cu 1 mil. dolari mai mare în varianta a III-a aceste diferențe nedepășind 1% din valoarea totală a investiției.

În ceea ce privește costul utilităților exprimate în mil. dolari/an, în comparație cu varianta I, în varianta a II-a acestea cresc cu 4,2 mil. iar în varianta a III-a cu numai 0,6 mil.

Din datele prezentate rezultă că varianta I prezintă cele mai multe avantaje din punct de vedere economic. Autorii studiului subliniază, de asemenea, că la aceste avantaje se mai adaugă și faptul că varianta I asigură o calitate constantă a etilenei.

Dar în afara unor modificări în ordinea de separare a produselor rezultate, la fabricarea etilenei prin piroliza gazelor naturale lichefiate, care așa cum s-a văzut pot duce la reducerea cheltuielilor de exploatare, mai există și alte căi de reducere a costurilor și, în mod deosebit, prin reducerea consumurilor energetice. Obținerea etilenei prin piroliză este un procedeu mare consumator de resurse energetice atît în instalația de piroliză propriu-zisă, cît și în cea de separare prin răcire a etilenei și propilenei din produsele rezultate. Din studii mai aprofundate s-a constatat că din totalul consumului de energie al instalațiilor de răcire, circa 40% este preluată pentru separarea etilenei de etan, iar costul instalațiilor de separare are o pondere importantă în costul total al unei instalații de piroliză. Ca urmare a acestor constatări, s-au amplificat studiile privind minimizarea consumurilor energetice și a costului instalațiilor de separare. Pe această linie, compania nord-americană Braun care a analizat și cele 3 variante tehnologice de separare a produselor de piroliză prezentate, a studiat și o variantă de separare a etilenei de etan la presiune joasă, care aduce importante avantaje economice.

În comparație cu instalațiile convenționale de separare a etilenei de etan ce funcționează la presiunea de 19,67 at. noul procedeu funcționează la presiunea de 8 at și la temperaturi corespunzătoare. Din studiile efectuate, rezultă că luînd ca bază o instalație de separare de joasă presiune, în prețuri S.U.A. 1985, costul unei instalații de separare de înaltă presiune la capacitatea de producție amintită duce la un efort suplimentar de investiții de 8,4 mil. dolari, ca urmare a reducerii volumului utilajelor și renunțării la unele utilaje auxiliare în instalația de joasă presiune.

Costurile utilităților, în prețuri S.U.A. estimate pentru anul 1986, este anual mai mare în procedeul de separare la presiuni înalte cu 1,23 mil. dolari, în comparație cu cel din instalația de separare la presiuni joase, ceea ce constituie, de asemenea, un avantaj în plus în favoarea acestuia din urmă.

O examinare mai atentă a acestor rezultate pozitive reflectă dimensiunile reale pe care le-a căpătat în ultimii ani problema economisirii energiei în industria petrochimică, chiar dacă în urma unor studii și experimentări foarte laborioase s-a reușit prin acest nou procedeu să se reducă consumurile energetice ale instalațiilor de piroliză cu 2 dolari/t de etilenă, respectiv, cu 0,4% din prețul de vînzare a acesteia. Acesta este un exemplu reprezentativ al eforturilor ce se depun în prezent pe plan mondial pentru reducerea, în continuare, a consumurilor energetice, chiar dacă această acțiune are, în unele cazuri, efecte relativ mici; ele sînt totuși efecte pozitive.

Hydroc. Proc. 12/1983; 1/1984

M.L.

Modernizarea instalațiilor de amoniac (II)

Într-o notă anterioară, avînd același titlu s-au prezentat îmbunătățirile ce se pot aduce instalațiilor de amoniac existente cu prilejul reparațiilor capitale, în fazele de reformare și de conversie catalitică.

În această notă se continuă prezentarea îmbunătățirilor ce se pot aduce instalațiilor existente în fazele următoare de fabricație.

În ceea ce privește eliminarea bioxidului de carbon, aceasta se bazează, în majoritatea instalațiilor moderne, pe o absorbție chimică reversibilă cu ajutorul monoetanolaminei sau a carbonatului de potasiu cu care bioxidul de carbon formează un compus sau un complex instabil la temperaturi mai ridicate.

Pentru regenerarea absorbantului, soluția este încălzită într-o coloană de desorbție la presiune joasă și apoi răcită din nou, pentru a fi recirculată în coloana de absorbție.

Pentru reducerea consumurilor energetice, la această fază, în locul aburului de joasă presiune se folosește căldura gazelor rezultate de la reactorul de conversie la temperatură joasă. O tehnologie mai nouă pusă la punct de compania Union Carbide, denumită Amine Guard folosește un aditiv în soluție de monoetanolamină care permite utilizarea acesteia în concentrație de 28—30% (în loc de 20% în procedeele convenționale) fără să corodeze utilajele, situație în care volumul de soluții de recirculat se reduce la două treimi, iar consumul de căldură cu circa 25%. Și acest din urmă procedeu a fost perfecționat în continuare, ajungîndu-se în prezent la a patra variantă (Amine Quard IV), în care consumul de căldură pe tona de bioxid de carbon s-a redus la 42% din cel inițial.

O altă tehnologie de separare a bioxidului de carbon, de asemenea eficientă a fost pusă la punct de compania vest-germană BASF, care folosește ca mediu de absorbție o soluție necorozivă de metildietanolamină, la care consumul de energie este și mai redus (circa 22% din cel al instalațiilor convenționale.

În paralel, s-au adus perfecționări și procedeului Benfield de absorbție a bioxidului de carbon, cu ajutorul unei soluții de carbonat de potasiu. Acesta poate fi aplicat atît la noile instalații cît și la cele în curs de modernizare, consumul energetic realizat fiind asemănător cu cel al procedeului BASF.

Între timp, tot pentru reducerea consumurilor energetice, au început să se extindă procedeele de absorbție fizică, dintre care procedeul Selexol este cel mai răspîndit, consumul de energie necesar separării bioxidului de carbon reducîndu-se la circa 15% din cel realizat în instaalțiile convenționale.

În măsura în care pe parcursul reparațiilor capitale ale instalațiilor de amoniac se constată că starea utilajelor secției de separare a bioxidului de carbon este foarte bună și, nu se justifică înlocuirea lor cu altele, destinate unui alt procedeu, compania Mass Transfer International propune înlocuirea umpluturii din coloanele de absorbție și desorbție cu mininele fabricate de aceasta susținînd că noua umplutură, care asigură un transfer de masă superior în comparație cu umplutura convențională, permite reducerea consumurilor energetice cu pînă la 22%.

În ultimii ani, s-a acordat o atenție tot mai mare procedeului de purificare a gazelor prin adsorbție alternată. În cazul instalațiilor de amoniac, acest procedeu înlocuiește conversia la temperatura joasă, secția de eliminare a bioxidului de carbon și reactorul de metanizare.

Procedeul PARC ce folosește această tehnologie de adsorbție cu ajutorul sitelor moleculare se poate aplica la instalațiile de amoniac cu capacități unitare de 600 t/zi, limită peste care procedeul devine necompetitiv.

Trebuie subliniat faptul că în cazul în care amoniacul produs este destinat fabricării ureei, procedeul PARC nu este apliicabil, întrucît bioxidul de carbon eliminat prin desorbție nu are concentrația necesară utilizării lui la sinteza ureei. Ca urmare, autorii procedeului au elaborat pentru astfel de cazuri o nouă variantă (PARC II) folosind o instalație Amine Guard dublată de una de adsorbție alternată.

Trebuie, de asemenea, semnalat faptul că procedeele de adsorbție alternată implică folosirea a cel puțin zece coloane de absorbție—desorbție, din care trei sînt întotdeauna în adsorbție, iar celelalte șapte în diferite faze de desorbție.

În ceea ce privește metanizarea, cu excepția unor încercări de înlocuire a catalizatorilor convenționali pe bază dc nichel cu catalizatori pe bază de ruteniu și paladiu sau a unor reactoare catalitiee în pat fluidizat și care interesează mai mult pe producătorii de gaze naturale substituite nu sînt de semnalat îmbunătățiri sensibile în industria amoniacului. În instalația de sinteză propriu-zisă a amoniacului, în ultimii ani, a cîștigat tot mai mult teren procedeul de uscare a gazelor provenite din reactorul de metanizare cu ajutorul unor coloane de uscare cu umplutura, amplasate înainte

de intrarea gazelor în instalaţia criogenică de uscare. În procedeul Braun, răcirea gazelor rezultate de la metanizator se face printr-o primă fază cu apă şi apoi cu un circuit de amoniac. Gazele sînt trecute apoi prin două coloane de uscare cu umplutură, care funcţionează alternativ cu un ciclu de 24 de ore, în care se reţin amoniacul, bioxidul de carbon rezidual şi umiditatea. De aici gazele sînt trimise la o instalaţie de purificare criogenică care funcţionează la temperaturi de —130°C şi care permite separarea metanolului, a circa 60% din argonul existent şi a circa jumătate (5 p.p.m.) din oxidul de carbon rezidual. Instalaţia frigorifică îşi asigură energia necesară cu ajutorul unui turboexpandor.

În ceea ce priveşte reactorul de sinteză a amoniacului, numărul foarte mare de instalaţii construite în ultimele decenii a dus la o diversificare corespunzătoare a tipurilor constructive ale acestora. Cele mai simple reactoare sînt cilindrice, verticale, cu un singur strat de catalizator, în care gazele au o curgere axială. Compania Braun foloseşte în mod uzual două astfel de reactoare montate în serie între care este amplasat un schimbător de căldură şi, foarte recent, trei reactoare montate în serie în mod similar.

În general reactoarele de amoniac diferă între ele prin modul de control al temperaturii, prin modul de răcire (indirect prin folosirea de schimbătoare de căldură, sau direct prin utilizarea de gaze proaspete, sau prin modul de curgere a gazelor (axial sau radial).

La proiectarea noilor reactoare s-a urmărit o reducere a pierderilor de presiune a gazelor care se reflectă în reducerea consumurilor energetice necesare comprimării acestora. În general, reactoarele cu curgere radială prezintă pierderi de presiune mai mici, întrucît gazele trec printr-un strat mai subţire de catalizator.

S-au realizat şi noi tipuri de catalizatori cu o activitate mai mare care permit folosirea unor presiuni de lucru mai mici şi, respectiv, a unor temperaturi de lucru mai mici, respectiv consumuri energetice mai reduse. Dacă sistemul de construcţie a reactorului asigură o pierdere foarte mică de presiune a gazelor la trecerea acestora, este posibilă utilizarea de catalizatori cu granule mai mici, care duc la creşterea activităţii catalizatorului pe unitatea de volum. În cadrul acţiunii de modernizare a instalaţiilor de amoniac exixtente, sînt posibile următoarele trei măsuri: creşterea cantităţii de catalizator, înlocuirea compartimentelor umplute cu catalizatori şi înlocuirea reactorului.

În cazul în care starea reactorului este foarte bună, se recurge, de obicei, la prima măsură, iar dacă spaţiul nu permite se recurge la înlocuirea tipului de catalizator folosit cu un altul cu o activitate mai bună; o a treia soluţie constă din adăugarea unui reactor suplimentar de volum mai mic, montat în paralel, dacă această operaţie nu dezechilibrează bilanţurile de materiale şi energetice ale întregii instalaţii.

Înlocuirea şi schimbarea numărului de compartimente cu catalizatori din reactor implică reanalizarea eficienţei întregii instalaţii şi se justifică în cazul în care aceste modificări duc la o reducere a presiunii de lucru care se reflectă prin economii de resurse energetice.

În acest scop, compania daneză Haldor Topsoe a realizat un nou tip de reactor (S-200) cu curgere radială şi în care, între straturile de catalizator, sînt intercalate schimbătoarele de căldură, în care agentul de răcire sînt gazele proaspete nereacţionate. Reglarea temperaturii se face cu ajutorul unui bypas care permite intrarea de gaze proaspete direct în primul strat catalitic. În paralel cu noul sistem constructiv, această companie a realizat un catalizator foarte activ, care permite realizarea sintezei la presiuni de 80—220 at.

Compania Kellog a introdus în instalaţiile de amoniac de capacităţi foarte mari un reactor orizontal — care permite utilizarea unui catalizator cu granule mici, fără ca aceasta să ducă la o sensibilă pierdere de presiune. El este echipat între cele două compartimente de catalizatori cu un schimbător de căldură răcit cu gaze proaspete, curgerea gazelor în acest tip de reactor fiind radială.

Compania Ammonia Casale a realizat un reactor axial-radial (ACAR) vertical, echipat cu compartimente catalitice modulate. În fiecare compartiment gazele au, într-o primă zonă, o curgere predominant axială şi, într-o a doua zonă, o curgere radială, ceea ce asigură o foarte redusă pierdere de presiune a gazelor ce trec prin reactor.

Fiecare compartiment este confecţionat din doi cilindri metalici concentrici, spaţiul dintre aceştia fiind umplut cu catalizator. Ambii cilindri au pereţii perforaţi, cu excepţia celui interior la partea superioară, soluţie ce permite o curgere radială a gazelor în partea de jos şi o curgere axial radială a gazelor în partea de sus.

Prin folosirea unor catalizatori noi, foarte activi, presiunea de lucru a reactorului poate fi coborîtă pînă la 100 at. Răcirea gazelor reacţionate se face în amestec cu gaze proaspete între primul şi al doilea compartiment şi cu ajutorul unui schimbător de căldură răcit, de asemenea, cu gaze proaspete, între al doilea şi al treilea compartiment.

Introducerea de compartimente ACAR la reactoarele existente este posibilă numai dacă acestea sînt astfel construite încît diametrul gurei de introducere să fie egal cu cel interior al reactorului. În caz contrar, pentru creşterea randamentului de conversie, se poate monta în serie cu reactorul existent şi un mic reactor tip ACAR care să permită, în final, reducerea presiunii de lucru a instalaţiei şi, implicit, reducerea consumurilor energetice necesare comprimării gazelor.

Procedeul AMV al companiei britanice ICI în care sinteza decurge în prezenţa unui exces de azot, prezintă avantajul că aceasta duce la o creştere a activităţii catalizatorului şi previne şi o creştere bruscă a temperaturii în reactor. Reactorul folosit în acest procedeu este de tip convenţional cu curgere axială, dar catalizatorul folosit are o activitate foarte mare, care permite funcţionarea instalaţiei la temperaturi mai joase şi la presiuni mai joase. Ca urmare a unor condiţii mai blînde de lucru utilajele şi conductele pot fi confecţionate din aliaje mai ieftine.

Compania Norsk-Hydro a realizat, de asemenea, catalizatori cu o activitate superioară. Primul din aceştia, şi anume AS-4F, a fost introdus într-o instalaţie în luna noiembrie 1977 şi înlocuit în luna martie 1983 cînd din probele făcute a rezultat că îşi păstrase activitatea şi putea fi încă utilizat. Noul catalizator AS-4 prezintă proprietăţi superioare, putînd fi utilizat pe o perioadă şi mai lungă de timp şi apoi regenerat.

Separarea amoniacului din gazele rezultate din reactor se face prin răcirea acestuia. Răcirea se realizează prin instalaţii frigorifice convenţionale cu amoniac în circuit închis acţionate de motoare electrice, turbine cu combustie sau turbine cu abur, în funcţie de resursele energetice ale platformei pe care se află amplasată instalaţia de amoniac.

Oricum, din analizele economice efectuate, rezultă că acţionarea instalaţiilor frigorifice cu turbine cu aburi este eficientă numai în situaţia în care platforma dispune de abur rezidual ce trebuie valorificat şi neeficientă în cazul în care aburul trebuie obţinut prin arderea combustibilului. În cazul în care platforma industrială dispune de căldură reziduală de temperaturi relativ joase, apare mai eficient procedeul AAR de absorbţie-răcire care, deşi consumă ceva mai multă energie decît cel convenţional de evaporare—comprimare, nu necesită energia mecanică necesară comprimării amoniacului. Procedeul AAR constituie o alternativă economică pentru temperaturi între —60°C—0°C.

Frigul în acest procedeu se realizează, ca şi în primul procedeu prin evaporarea amoniacului. Vaporii de amoniac răciţi însă, în loc să fie comprimaţi ca în primul procedeu, sînt absorbiţi în apă la o presiune mai mică decît cea din evaporator. Din soluţia saturată de amoniac acesta este recuperat cu ajutorul unei coloane de distilare. Apa rezultată se recirculă în circuit închis în absorberul de amoniac, iar vaporii de amoniac sînt condensaţi prin răcire, formîndu-se amoniac lichid care se recirculă.

În general, instalaţiile AAR se introduc în instalaţiile de amoniac supuse modernizării, în situaţia în care se creează în instalaţie un disponibil de căldură de joasă temperatură, ca urmare a introducerii unei instalaţii de separare a bioxidului de carbon prin absorbţie fizică, aşa încît introducerea procedeului AAR implică, de fapt, şi modificarea instalaţiei de separare a bioxidului de carbon. Această dublă modernizare este totuşi justificată de eliminarea riscului de menţinere a continuităţii în serviciu a insta-

lației de comprimare a amoniacului, precum și de faptul că, de exemplu, în cazul unei instalații de amoniac cu o capacitate de producție de 1000 t/zi puterea instalată a electromotoarelor necesare compresoarelor se reduce cu 5 000 kW.

Procedeul AAR devine și mai atractiv în cazul instalațiilor mai noi de amoniac care folosesc presiuni și temperaturi de lucru la sinteză mai reduse, ca urmare a utilizării unor catalizatori foarte activi, motiv pentru care, în noile instalații, compresoarele de amoniac destinate răcirii sînt abandonate și înlocuite cu instalații AAR de către numeroase firme de engineering ca Fluor, Kellogg Lummus și Foster Wheeler.

Pentru menținerea unui nivel acceptabil de gaze inerte, în amestecul de gaze ce se recirculă în instalația de sinteză a amoniacului este necesară purjarea gazelor recirculate, în mod uzual gazele astfel evacuate din instalație fiind utilizate drept combustibil suplimentar la cel necesar pentru reformare. Cu acest prilej, însă, se pierd cantități valoroase de hidrogen și amoniac. Din aceste motive, cele mai frecvente și totodată eficiente modernizări efectuate în ultimii ani în instalațiile de amoniac s-au axat, în principal, pe completarea acestora cu instalații de prelucrare a gazelor purjate, pentru recuperarea simultană a hidrogenului și a amoniacului.

Dată fiind importanța problemei, în acest domeniu s-au pus la punct mai multe procedee de separare pe principii diferite, ca: procedee criogenice, procedee de separare cu membrane semipermeabile din fibre tubulare, procedee de adsorbție cu presiune alternată și, mai recent, procedee de separare cu ajutorul hidrurilor metalice.

În cazul în care se urmărește o creștere a capacităților de producție a instalațiilor de amoniac existente sau în cazul în care pe aceeași platformă există mai multe instalații de amoniac de la care se pot cumula gazele evacuate prin purjare, apare oportună montarea unei instalații suplimentare de sinteză (care poate funcționa la presiuni joase sau ridicate) care permite ca 50—75% din hidrogenul existent în gazele purjate să fie recuperat, sub formă de amoniac. Recuperarea hidrogenului din gazele purjate prezintă un interes deosebit, mai ales cînd se urmărește creșterea capacității de producție a instalației, deși secția de obținere a gazului de sinteză este utilizată la limita maximă. Ea prezintă interes și în cazul în care capacitatea de producție a reactorului de sinteză a amoniacului este utilizată la limită, întrucît în această situație hidrogenul recuperat prin purjare și reintrodus în reactor duce la creșterea capacității de producție a acestuia.

Un avantaj important al noilor instalații de recuperare a hidrogenului din gazele purjate constă în faptul că fiind compacte și de gabarit mic necesită o suprafață mică și un timp scurt de montaj, ele montîndu-se, de obicei, în cursul opririlor impuse de reviziile anuale.

Dintre procedeele criogenice de recuperare a hidrogenului din gazele purjate (Air Liquide, Linde și Petrocarbon) în continuare se descrie, procedeul Petrocarbon care permite reciclarea, la presiunea de 68 at a unor gaze conținînd pînă la 90% hidrogen și circa 1,3% argon și metan, cu un grad de recuperare a hidrogenului de 90—94% și a azotului de 30% și cu un randament de eliminare a gazelor inerte de minim 90%. Procedeul poate fi aplicat într-o singură instalație pentru gazele purjate din pînă la șase instalații de amoniac avînd fiecare o capacitate de producție de 1000 t/zi. Înainte de a fi introduse în instalația criogenică, în acest procedeu, gazele purjate sînt introduse într-o instalație de recuperare a amoniacului rezidual prin absorbție, echipată cu două coloane, din care prima este destinată absorbției prin stripare cu apă (ce circulă în circuit închis) și a doua de distilare a soluției de amoniac, pentru recuperarea amoniacului gaz și recuperarea apei ce se reintroduce în prima coloană. În continuare, gazele lipsite de amoniac sînt trecute printr-o instalație de uscare echipată cu două coloane umplute cu site moleculare ce funcționează alternativ (una pe adsorbție, iar cealaltă pe desorbție prin încălzire).

Gazele astfel uscate și lipsite de amoniac sînt introduse în instalația criogenică propriu-zisă echipată cu schimbătoare de căldură plane, în care gazele se condensează parțial. Din instalație se separă o fază gazoasă bogată în hidrogen și o fază lichidă de gaze combustibile. Cele două faze se reîncălzesc la temperatura mediului ambiant cu ajutorul unor schimbătoare de căldură ce răcesc gazele brute supuse răcirii, așa încît consumurile energetice necesare răcirii sînt minime. Pe linia recuperării hidrogenului cu ajutorul membranelor semipermeabile, compania Montsanto a început să producă separatoare de gaze modulate foarte compacte și eficiente, echipate cu membrane semipermeabile cu fibre tubulare confecționate dintr-un polimer asimetric poros, acoperit cu o peliculă de polimer foarte permeabil. Permeația unei molecule de gaz printr-o membrană decurge în două faze, prima constînd din dizolvarea acesteia în fibra membranei iar a doua din trecerea ei prin membrană. În cazul unui amestec de gaze, diferitele specii moleculare ce alcătuiesc amestecul vor străbate peretele membranei, cu viteze diferite, chiar dacă presiunile lor parțiale sînt egale. Prin membranele realizate de compania Monsanto se separă rapid o serie de gaze ca vapori de apă, hidrogenul, heliul și bioxidul de carbon (categoria I), de altele ca metanul, azotul, argonul, oxigenul, oxidul de carbon sau vaporii de hidrocarburi (categoria a II-a).

Pentru obținerea unei suprafețe maxime de separare într-un volum cît mai mic de utilaje, membranele sînt confecționate sub formă de tuburi montate în fascicule (ca într-un schimbător de căldură cu fascicule tubulare în formă de U, cu placa tubulară montată la baza schimbătorului) întregul ansamblu fiind introdus într-un recipient cilindric, vertical, de înaltă presiune. Folosind aceiași termeni ca și în cazul schimbătoarelor de căldură, gazele brute sînt introduse prin manta pe la partea inferioară a acesteia în spațiul intertubular. Din amestecul de gaze existent, cele din categoria I (în principal hidrogenul) traversează membrana și se colectează în spațiul tubular, de unde se evacuează prin placa tubulară de la baza recipientului în care este montat întregul fascicul, în timp ce gazele din categoria a II-a se evacuează prin spațiul intertubular, printr-un racord montat la partea superioară a acestuia.

Un element de separare modulat de acest tip are un diametru de 10—20 cm și o înălțime de 3—6 m, numărul de module necesare unei instalații industriale fiind proporțional cu debitul de gaze supus separării.

Întrucît materialele din care sînt confecționate membranele semipermeabile nu pot fi expuse unor gaze a căror conținut în amoniac depășește 200 p.p.m., gazele supuse purificării trebuie în prealabil spălate cu apă pentru separarea amoniacului, care apoi se recuperează prin distilarea soluției de amoniac formate. Urmele de vapori de apă ce rămîn în gaze după spălarea acestora pentru separarea amoniacului nu afectează pereții membranelor, așa încît gazele nu trebuie uscate în prealabil.

În instalația industrială de la Luling aparținînd companiei Monsanto, cu o capacitate de producție de 1000 t/zi amoniac, sînt montate 12 separatoare, montate cîte șase în serie, formînd două baterii.

Randamentul de separare a hidrogenului prin acest procedeu este de 95%, iar atingerea parametrilor optimi de funcționare se realizează la un interval de 15 min. de la punerea în funcțiune a instalației.

Aceste separatoare au fost preluate și în procedeul AMV de fabricare a amoniacului aparținînd companiei ICI, care, inițial, era echipat cu o instalație criogenică.

Compania Petrocarbon oferă în paralel cu procedeul de recuperare criogenică a hidrogenului un procedeu de adsorbție cu presiune alternată.

O altă companie care a pus, de asemenea, la punct un procedeu propriu pe același principiu este Union Carbide. Ambele procedee se bazează pe adsorbția gazelor purjate pe site moleculare. Sub acțiunea presiunii din gazele supuse purificării se reține prin adsorbție pe site numai gazele inerte. În momentul în care adsorbentul este saturat cu gaze inerte, gazele brute sînt trecute la altă coloană de adsorbție, iar prima coloană, prin depresurizare, elimină gazele inerte, regenerînd sitele moleculare. Pentru asigurarea unei continuități a procesului, se folosesc patru coloane de adsorbție, din care una funcționează în orice moment pe adsorbție, a doua prin depresurizare. Gazele evacuate în timpul depresurizării sînt folosite la represuri-

zarea coloanei care se găseşte în această fază.

O singură grupă de 4 coloane poate vehicula 2 mil. m³/zi gaze, la temperaturi între 4 şi 49°C şi la presiuni de 7—55 at. Durata de punere în funcţiune a instalaţiei pentru separarea hidrogenului la puritatea dorită durează circa o oră.

O altă companie specializată în prelucrarea gazelor, Air Products and Chemicals, a pus la punct un procedeu original de separare selectivă a hidrogenului din gazele purjate prin adsorbţia selectivă pe un amestec de hidruri metalice, ca La Ni5, FeTi, Mg2Cu, ce reprezintă sub formă de granule cu un material inert de umplutură care serveşte la înmagazinarea căldurii de adsorbţie pentru a fi folosită de desorbţie. Procedeul menţionat a fost experimentat într-o instalaţie pilot cu o capacitate de prelucrare de 160 Nm³/zi gaze conţinînd 60% hidrogen şi 1—3% amoniac, concentraţia relativ mare în amoniac neavînd efecte negative asupra calităţilor adsorbentului. După o experimentare care a durat şase luni (semestrul II 1981) s-a constatat că performanţele hidrurilor metalice folosite nu s-au modificat în proporţii detectabile. Acestea sînt: randament de separare a hidrogenului de 90—93% şi concentraţia hidrogenului recuperat de 99% mol.

Ca o extindere a acţiunii de recuperare a hidrogenului şi amoniacului din gazele purjate, acolo unde există condiţii de desfacere s-a trecut şi la recuperarea gazelor rare, întrucît după separarea hidrogenului în gazele purjate reziduale proporţiile în care se găsesc gazele rare sînt mult mai mari decît cele în care ele se găsesc în aer.

Compania Petrocarbon oferă un procedeu de recuperare a gazelor rare ce se integrează în instalaţia criogenică de recuperare a hidrogenului. Acest procedeu constă din răcirea gazelor reziduale după separarea hidrogenului, la temperaturi foarte joase pentru lichefierea gazelor rare, urmată de distilarea în două trepte, pentru a separa argonul pur în stare lichidă. Practic, gazele sînt iniţial răcite pentru separarea hidrogenului. Faza lichidă separată cu acest prilej este reîncălzită, parţial, într-o coloană în care are loc separarea metanului. Gazele astfel demetanizate sînt introduse într-o a doua coloană în care argonul se separă pur în fază lichidă.

Cu acest prilej, se poate recupera şi azotul sub formă lichidă care, dacă nu îşi găseşte o altă utilizare, poate fi introdus în instalaţia de sinteză a amoniacului.

În tabelul 1 se indică compoziţia gazelor purjate şi compoziţia argonului, a metanului, a hidrogenului şi a azotului, recuperate în moli %.

Pentru a încheia această foarte succintă prezentare a sintezei publicate de revista Nitrogen cu privire la modernizarea instalaţiilor de amoniac, trebuie subliniat faptul că toate procedeele enumerate au avut ca prim obiectiv reducerea consumurilor energetice, economiile efective ce pot fi realizate depinzînd, desigur, de numărul de îmbunătăţiri aduse, de preţul utilităţilor şi a energiei de amplasamentul instalaţiei supusă modernizării, precum şi de alţi factori locali ca, de exemplu, posibilităţile de livrare a aburului excedentar altor consumatori de pe aceeaşi platformă etc.

Tabelul 1

	Gaze purjate	Argon	Metan	Hidrogen	Azot
Hidrogen	14	1 p.p.m. vol.	—	59,5	0,9
Azot	49	5 p.p.m. vol.	0,5	39,7	97,2
Argon	12	99,999	1,0	0,8	1,9
Metan	25	1 p.p.m. vol.	98,5	—	—
Temperatura	10°C	—179°C	6°C	6°C	6°C

Cu toate că se constată că nu se poate trage o concluzie unică privind influenţa totală a modernizărilor prezentate asupra eficienţei economice a unei fabrici de amoniac, o serie de concluzii parţiale pot fi de interes.

Astfel, în majoritatea instalaţiilor mai vechi de amoniac s-a trecut la o înlocuire a turbinelor mici, acţionate cu abur, cu motoare electrice. În ţările în care diferenţa de preţ între energia electrică şi cea termică este mică, s-a manifestat tendinţa utilizării electromotoarelor pentru puteri mici şi mijlocii, iar cînd se dispune de abur ieftin se preferă montarea de turboalternatoare, care să genereze energie electrică pentru acţionarea electromotoarelor.

În unele ţări, cum ar fi de exemplu Canada, unde preţul energiei electrice cumpărate este mai mic decît costul energiei produse într-o centrală termică proprie, singura raţiune de obţinere a aburului o constituie necesitatea de energie termică.

Un alt aspect ce trebuie subliniat este acela că la înlocuirea actualelor electromotoare în funcţiune cu altele noi, cele noi trebuie să aibe randamente sporite, neînlocuindu-se niciodată un electromotor uzat cu un altul nou cu performanţe identice.

În unele cazuri, turbinele cu gaz sînt folosite în dublu scop, şi anume, atît pentru obţinerea energiei mecanice necesare acţionării unor compresoare sau unor generatoare de curent cît şi pentru a valorifica gazele calde rezultate din turbină pentru preîncălzirea aerului necesar combustiei pentru încălzirea reformerului primar.

În alte cazuri, s-a reuşit să se valorifice mai eficient căldura reziduală a gazelor rezultate de la reactorul de conversie de joasă temperatură, mai ales cînd separarea bioxidului de carbon din gaze se face prin adsorbţie fizică ca, de exemplu, printr-o instalaţie Selexol. Cea mai raţională cale de recuperare a acestei călduri reziduale o constituie saturarea cu vapori de apă a gazelor ce sînt introduse în reformer. Excesul de vapori folosiţi permite obţinerea unei cantităţi suplimentare de abur de medie presiune şi constituie, totodată, o sursă de căldură pentru deservirea unei instalaţii AAR. În sfîrşit, o altă cale de reducere a consumurilor energetice în instalaţiile de amoniac constă în valorificarea presiunii gazelor combustibile destinate acestor instalaţii. În general, gazele combustibile sînt livrate la presiuni de 25—55 at, iar instalaţiile de încălzire din fabricile de amoniac nu necesită presiuni de peste 3 at. Prin folosirea unei turbine la expandarea gazelor, se pot realiza economii de puteri instalate de circa 1000 kW la o fabrică de amoniac.

Toate modernizările ce se pot realiza la fabricile de amoniac prin introducerea unor noi procedee în diversele faze de fabricaţie şi toate soluţiile energetice prezentate ca tendinţe cu caracter de generalizare în acţiunea de modernizare au un singur obiectiv: reducerea consumurilor energetice.

Nitrogen nr. 147/1984

M.L.

Procedeul ERT/ESPINDESA pentru prepararea DAP

Fabricarea fosfatului diamoniacal (DAP) se realizează prin neutralizarea acidului fosforic cu amoniac. Reacţia este următoarea:

$$NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4 \text{ (MAP)}$$

$$NH_3 + NH_4H_2PO_4 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4 \text{ (DAP)}$$

Această reacţie este exotermă, şi căldura de reacţie este utilizată pentru evaporarea apei din soluţia de acid fosforic. Procedeul ERT/ESPINDESA cu reciclare scăzută se bazează pe utilizarea unui reactor tubular special plasat în granulator. Diferenţa între acest procedeu şi celelalte constă în faptul că reacţia totală a acidului fosforic cu amoniacul, pentru a forma DAP, are loc într-o singură piesă a echipamentului — reactorul tubular. În acesta, amoniacul şi acidul fosforic reacţionează sub presiune într-un timp foarte scurt, astfel încît toată căldura care se dezvoltă ajută la evaporarea celei mai mari cantităţi de apă din soluţia de acid fosforic. Astfel, se obţine o topitură de DAP mult mai concentrată, ceea ce înseamnă reciclarea unei cantităţi mai mici de material spre granulator. Raportul molar amoniac: acid fosforic este de 2,05: 1,0; nu este necesar să se mai adauge amo-

niac în granulator. Acest procedeu oferă o întreagă serie de avantaje, faţă de procedeele convenţionale. Astfel, necesită un raport de reciclare scăzut 2,5—3 (faţă de 4—6); se exploatează mai uşor, de exemplu există o singură alimentare de amoniac la instalaţie; sînt necesare mai puţine piese la echipament; nu se pompează nămoluri; nu sînt necesari agenţi antispumanţi; nu este necesar să se mai stropească amoniac în granulator. În plus, P_2O_5 din produs are o solubilitate mare în apă (98% în comparaţie cu 90—92% în procedeele convenţionale); aceasta se pare că se datoreşte timpului scurt de staţionare a amoniacului şi acidului fosforic în reactor. Aceste caracteristici îmbunătăţite duc la un preţ de exploatare mai scăzut. Cheltuielile de investiţii pentru o instalaţie nouă sînt, de asemenea, mai mici, din cauza dimensiunii mai mici a echipamentului. Procedeul mai are şi alte avantaje: viteza de producţie existentă în instalaţiile convenţionale poate fi mărită cu pînă la 50% prin înzestrarea lor cu un reactor tubular ERT/ESPINDESA; se pot utiliza, ca materii prime, acizi cu un conţinut mare de impurităţi; s-au încercat unii acizi care conţin cantităţi însemnate de ghips şi magneziu şi calitatea DAP-ului produs a fost excelentă; de asemenea, se poate produce, în aceeaşi instalaţie, o gamă largă de îngrăşăminte NKP; în final, instalaţiile sînt proiectate astfel încît să corespundă legilor stricte de impurificare a mediului înconjurător.

Procedeul constă în următoarele: iniţial, acidul fosforic, cu o concentraţie de 40% P_2O_5 sau mai mare, este alimentat într-un scruber de amoniac în 2 faze, unde absoarbe cea mai mare parte din amoniacul pierdut în granulator. Se utilizează o pompă pentru a transfera acidul între cele două secţii ale scruberului. Din scruberul de amoniac, acidul fosforic parţial neutralizat, cu un raport molar amoniac: acid fosforic de aproximativ 0,25, este pompat în reactorul tubular, unde reacţionează sub presiune cu amoniacul pînă la un raport molar de 1,9—2,05, în funcţie de impurităţile existente în acidul de alimentare. Reacţia este instantanee şi exotermică şi astfel se evaporă o parte din conţinutul de apă al acidului fosforic. Un exces slab de amoniac (aproximativ 15% peste cantitatea stoichiometrică), se utilizează în reactorul tubular, dar nu se adaugă amoniac direct în granulator. Din reactorul tubular topitura de DAP caldă, concentrată, este pulverizată peste DAP-ul reciclat în granulator. Datorită conţinutului scăzut de apă al DAP cald, raportul de reciclare poate fi menţinut între 2,5 şi 3. La ieşirea de pe tambur, conţinutul de umiditate al produsului este sub 30%. Produsul granulat cade direct într-un uscător rotativ, unde este uscat pînă la conţinutul de umiditate dorit. Acest uscător are o dimensiune mai mică decît cele utilizate în procedeele convenţionale. Produsul care părăseşte uscătorul trece cu ajutorul unui elevator pe site, care le împarte în 3 fluxuri: dimensiunile mai mari, produsul dorit şi particulele fine. Particulele mai mari trec într-o moară, unde sînt sfărîmate şi apoi, împreună cu particulele fine, sînt realimentate constant în granulator. Aerul cald din uscător este îndepărtat printr-un ciclon la acelaşi scruber de gaze, ca şi gazele de la scruberul de amoniac, înainte de a fi descărcate în atmosferă.

Phosphorus and Potassium, nr. 131, mai-iun. 1984, p. 28

L.B.

Un nou procedeu pentru tratarea rocii fosfatice de calitate inferioară

Societatea CSIRO Division of Mineral Chemistry din Australia a pus la punct un nou procedeu de tratare a rocii fosfatice de calitate scăzută, pentru a produce îngrăşăminte de calitate superioară. Procedeul a fost proiectat pentru rocile care au un conţinut mare de silice (33—47%) şi creează probleme la fabricarea îngrăşămintelor prin procedeele existente. Roca este tratată cu un amestec de apă, acetonă şi bioxid de sulf, obţinîndu-se o dizolvare a fosfatului de 95%. Reziduul, în majoritate silice, este apoi filtrat. Faza lichidă este încălzită pentru a precipita fosfatul dicalcic şi sulfatul de calciu. Ambele produse pot fi filtrate independent, sau se poate produce un îngrăşămînt mixt printr-o distilare. Fosfatul dicalcic poate fi utilizat la fabricarea acidului fosforic şi a îngrăşămintelor cu conţinut mare de P_2O_5. Dacă are un conţinut mic de fluor şi alte impurităţi, poate fi folosit ca nutreţ. Ca îngrăşămînt mixt cu sulfitul de calciu, acesta conţine P_2O_5 mai mult decît superfosfatul simplu.

Phosphorus and Potassium nr. 131, mai-iun. 1984, p. 14

L.B.

O nouă instalaţie pentru nailon 46

Societatea DSM va construi o instalaţie-pilot pentru producerea unui nou nailon 46, urmînd să treacă în anul 1989—1990 la producţia industrială. Denumirea comercială a firelor de nailon 46 va fi Stanyl. Aceste fire vor avea, în utilizările industriale, avantaje faţă de nailon 66. Astfel, vor fi mai rezistente la temperaturi înalte, vor avea un punct de topire relativ mai ridicat, respectiv 300°C, în comparaţie cu 220°C. pentru nailon 6 şi 260°C pentru nailon 66. De asemenea, Stanyl are proprietăţi elastice, o rezistenţă la şoc şi rezistenţă chimică mai bune. Stanyl se va utiliza la armarea anvelopelor, armarea diferitelor produse din cauciuc, în medii cu temperaturi înalte. Societatea DSM susţine că nailon 46 are proprietăţi superioare la temperaturi înalte, faţă de alţi polimeri utilizaţi în tehnică. Astfel, vor putea fi utilizaţi în industria de automobile, electronică şi în industria uşoară.

Nailon 46 se produce prin reacţia 1,4-diaminobutanului şi acidului adipic. Deoarece diaminobutanul nu este disponibil pe piaţă ca materie primă, DSM a pus la punct producţia sa din acrilonitril şi acid cianhidric, un produs secundar, la producerea acrilonitrilului. Acidul adipic, cealaltă materie primă, este disponibil în cantitate mare pe piaţa mondială.

ECN nr. 1132, mai 1984, p. 20.

L.B.

Utilizarea hexafluorurii de sulf

În multe studii de ventilaţie în mine, tehnologiile tradiţionale, a norilor de fum şi onemometrelor, nu sînt aplicabile şi, în aceste cazuri, este necesar să se utilizeze un gaz trasor. Hexafluorura de sulf, un gaz fără miros, fără culoare şi netoxic, este unul dintre gazele care pot fi utilizate pentru acest scop.

Unul dintre avantajele acestui compus este că poate fi detectat foarte uşor şi în concentraţii mici (de ordinul a părţi per miliard), prin cromatografie în fază gazoasă. Astfel, chiar în încercările pe scară mare, sînt necesare numai cantităţi mici de gaz. În esenţă, tehnologia implică deschiderea unui cilindru cu SF_6, luarea de probe de aer din diferite puncte şi determinarea concentraţiei de SF_6. Hexafluorura de sulf s-a utilizat ca un gaz trasor, pentru a determina, de exemplu, surse de metan care emană la o forare într-o mină de cărbune sau în alte cazuri. Şi în alte mine în afara celor de cărbune, adesea sînt mari emisiuni de metan, care sînt dăunătoare. Cu toate acestea, se cunosc foarte puţine lucruri despre eliberările de metan, amestecarea lui cu aerul şi cît de puternic se dispersează pentru a forma o concentraţie nedăunătoare. Astfel, s-a arătat că SF_6 poate fi utilizată pentru a simula gazul metan şi a da răspunsul la unele nelămuriri. În timpul unei astfel de încercări, s-a presupus că un volum mic de gaz trasor reprezintă un volum mai mare de metan: de exemplu, 1 m^3 SF_6 poate simula un milion m^3 metan. La diferite probe luate în diferite locuri, concentraţia de vîrf a metanului poate fi prevăzută prin măsurarea concentraţiei de vîrf a SF_6 în acele puncte.

Sulphur, nr. 172, mai-iun. 1984, p. 48

L.B.

cooperare-dezvoltare

Societatea Spie Bategnolles din Franţa va construi în Tunisia, pentru Société Industrielle d'Acide Phosphorique et d'Engrais (SIAPE), un complex de acizi, care va cuprinde două instalaţii de acid sulfuric, cu o capacitate de 1 750 t/zi, care se vor baza pe procedeul Monsanto Envirochem, două instalaţii de acid fosforic, cu o capacitate de 550 t/zi P_2O_5, bazate pe procedeul SIAPE, şi o instalaţie de acid superfosforic, cu o capacitate de 1000 t/zi P_2O_5, care va utiliza tehnologia Swenson a societăţii Whiting Corp.

Sulphur, nr. 172, mai-iun. 1984, p. 16

L.B.

În Zimbabwe, societatea Zimbabwe Phosphate Industries Ltd. (Zim Phos), a planificat construirea, la Harare, a unei instalaţii de acid sulfuric cu o capacitate de 600 t/zi, care se va baza pe pirită. De asemenea, instalaţia de acid sulfuric existentă de la Harare, cu o capacitate de 55 000 t/an, va fi renovată, astfel încît producţia să crească la 75 000 t/an în anul 1986.

Sulphur nr. 172, mai-iun. 1984, p. 16

L.B.

Societatea FMC din Canada, o sucursală a societăţii FMC Corporation din S.U.A., va construi o nouă instalaţie de peroxid de hidrogen la Squanisch, unde există instalaţiile de clor şi sodă caustică. Instalaţia, care va produce 10 000 t/an peroxid de hidrogen 100%, este prevăzută să intre în funcţiune în anul 1986.

ECN nr. 1127, april. 1984, p. 30

L.B.

Societatea Tennessee Eastman va construi o instalaţie pentru producerea hidrochinonei bazată pe o nouă tehnologie, care utilizează diizopropilbenzenul. Instalaţia va intra în producţie în nul 1986. Produsul va fi utilizat ca un intermediar chimic, ca inhibitor şi în fotografie.

ECN nr. 1131, mai 1984, p. 31

L.B.

În Canada, la Magog, societatea Que Nord Inc. îşi va dubla capacitatea de producere a cloratului de sodiu, ajungînd la 70 000 t/an. Extinderea va costa 35,4 mil. dolari canadieni şi se va face în două faze, prima fază intrînd în producţie în anul 1985, iar a doua, în anul 1986.

ECN nr. 1131, mai 1984, p.30

L.B.

În acest an, societatea Celanese va începe construirea unei instalaţii, în valoare de mai multe milioane de dolari, pentru producerea răşinilor tehnice speciale. Capacitatea iniţială a acestei noi instalaţii va fi de 4 000 t/an, urmînd să se extindă în funcţie de cererea de pe piaţă. În prezent, Societatea Celanese produce copolimeri acetal Celcon, poliesteri termoplastici Celanex şi nailon Celanese, la Bishop.

ECN nr. 1127, april. 1984, p. 30

L.B.

În Argentina, la Lujan de Cuyo, se va construi prima instalaţie de polipropilenă, care va avea o capacitate de 40 000 t/an şi va costa peste 100 mil.dolari. Construcţia va începe anul acesta şi va fi terminată în anul 1986. Propilena, materia primă, va fi furnizată de rafinăriile de la Lujan ale societăţii Iacimientos Petroliferos Company (YGC).

ECN nr. 1127 april. 1984, p. 30

L.B.

Societatea Snamprogetti Ltd. din Anglia, o sucursală a grupului ENI din Italia, va construi o instalaţie nouă de acid azotic în Scoţia, la Leith. Instalaţia va avea o capacitate de 150 000 t/an şi va înlocui două instalaţii existente, care aveau o capacitate de 145 000 t/an. Investiţia pentru acest proiect a fost estimată la aproximativ 10 mil. lire, iar tehnologia utilizată va fi a lui Grande Paroisse din Franţa.

ECN nr. 1128, april. 1984, p. 19

L.B.

Concernul ÖMV din Austria a decis să construiască o instalaţie pentru producerea polietilenei liniare de joasă densitate, care va necesita investiţii în valoare de 38 mil. dolari. Instalaţia va avea o capacitate de 80 000 t/an şi va permite rafinăriei Schwechat să utilizeze mai eficient etilena produsă.

ECN nr. 1128, april. 1984, p. 19

L.B.

Societatea Monsanto va extinde instalaţia de producere a ftalatesterilor din Texas City, Texas, pentru a face faţă cererilor crescute de diundecilftalat şi derivaţi de alcooli C_7,C_9. Oxoalcoolii societăţii Monsanto sînt un amestec de alcooli liniari C_7,C_9 şi C_{11} produşi la Texas City şi care sînt, utilizaţi, în special, pentru producerea plastifiantului Santicizer 711.

ECN nr. 1128, april. 1984, p. 19

L.B.

Societatea Davy McKee (Londra) a încheiat un contract cu societatea Hindustan Lever Ltd. din India, pentru a furniza o instalaţie de granulare şi ambalare pentru instalaţia de DAP, cu o capacitate de 495 t/zi, de la Haldia. Noua instalaţie va intra în funcţiune în anul 1985 şi va utiliza procedeul Norsk Hydro. India are un program de dezvoltare a capacităţilor de fabricare a îngrăşămintelor pentru a face faţă necesităţilor agriculturii. Astfel, guvernul a decis să construiască 11 instalaţii de îngrăşăminte cu fosfaţi: 3 de DAP, bazate pe acid fosforic importat, 4 bazate pe materii prime indigene şi 4 prin extinderea instalaţiilor de îngrăşăminte existente.

Phosphorus and Potassium nr. 131 mai-iun. 1984, p. 13

L.B.

Conform unui contract încheiat între societăţile Barnard and Burk Group Inc şi Nitram Chemical Inc, se vor moderniza instalaţiile de acid azotic de la Tampa, Florida. Instalaţiile cuprind două unităţi, una cu o capacitate de 90 000 t/an, care a intrat în funcţiune în anul 1964, şi una cu o capacitate de 156 000 t/an, care funcţionează din anul 1977. Echipamentul existent va fi înlocuit pentru a permite creşterea randamentului de producţie şi recuperarea energiei adiţionale. În plus, se va instala un generator cu turbină de abur, pentru a recupera energia necesară instalaţiilor.

Fertilizer International nr. 189, iun. 1984, p. 18

L.B.

Societatea Tecnicas Reunidas din Spania a încheiat un contract cu agenţia Torosgübre din Turcia pentru construirea unei instalaţii de îngrăşăminte la Ceyhan. Instalaţia va produce 1600 t/zi fosfat diamoniacal sau 1 000 t/zi îngrăşăminte NPK şi va intra în funcţiune peste 18 luni. Instalaţia va utiliza noul procedeu pus la punct de ERT şi Espindesa, care se caracterizează printr-o reciclare scăzută a materiilor prime.

ECN nr. 1129, april. 1984, p. 18

L.B.

Societatea PEC Engineering, o sucursală a Entreprise Miniere et Chimique din Franţa, va construi în Iordania o instalaţie pentru fabricarea silicatului de sodiu, cu o capacitate de 10 000 t/an. Silicatul de sodiu va fi utilizat în Iordania pentru producerea detergenţilor, iar instalaţia va intra în funcţiune în anul 1985.

ECN nr. 1130, mai 1984, p. 22

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Capacitanța electronică a unei interfețe metal—electrolit. S-a propus un model pentru partea densă a stratului electric dublu, care se bazează pe conceptul că electronii de conducție penetrează într-o soluție pentru a forma o capacitanță electronică pe suprafața metalică. Cu ajutorul acestui model propus, s-a calculat diminuarea potențialului între metal și soluție, sarcina metalului, tensiunea de suprafață și funcția de lucru a electronului pentru o interfață metal—soluție. Pentru 38 de metale din subgrupele din stînga tabelului lui Mendeleev, în cazul special al unei interfețe vide—metal, se arată că diferențele între valorile teoretice și cele experimentale ale tensiunii de suprafață și ale funcției de lucru se găsesc în limitele erorilor experimentale. Pentru 10 metale din subgrupele din dreapta tabelului și în special pentru semimetale, erorile teoretice sînt de la două pînă la trei ori mai ridicate. S-a demonstrat că densitatea de electroni liberi din metal, determinată pe baza modelului propus, variază uniform cu numărul de ordine al elementului pentru cele 58 de metale pentru care există date experimentale.

MARTYNOV, G. A., Can. J. Chem., **62**, nr. 6, iun. 1984, p. 1145—1158.

T.S.

Studii Raman asupra acidului percloric. S-au măsurat spectrele Raman ale acidului percloric în soluții apoase pe un interval larg de concentrații și, de asemenea, pentru două concentrații specifice pe un domeniu mare de temperaturi. La temperatura ambiantă acidul este complet disociat pînă la un raport molar apă: acid de aproximativ 1,8. La temperaturi mai ridicate se comportă ca un acid foarte tare. Odată cu creșterea concentrației, simetria aparentă a ionilor ClO_4^- descrește și se poate decela prezența unei mici cantități dintr-o nouă specie, identificată ca fiind ionul asociat $ClO_4^- \cdot (H_{aq})^+$. S-au discutat influențele temperaturii, ionului ClO_4^- și excesului de protoni acizi asupra benzilor de elongație ale hidroxililor apei.

RATCLIFFE, C. I. și IRISH, D. E., Can. J. Chem., **62**, nr. 6, iun. 1984, p. 1134—1144.

T.S.

Proprietățile magnetice și spectrale ale aducților de 3,5-diclorpiridină la acetat, cloracetat și dicloracetat de cupru (II) dimeri. Au fost sintetizați trei complecși de acetat, cloracetat și dicloracetat de cupru (II) cu 3,5-diclorpiridină, ținînd seamă că aceasta este o bază mult mai slabă decît piridina. Au fost studiate și comparate proprietățile magnetice și spectrale ale complecșilor de carboxilați de cupru (II) cu 3,5-diclorpiridina și cu piridina. Se discută interacțiunea magnetică a ligandului adăugat. Din rezultatele experimentale și discuții se conclude că interacțiunea feromagnetică în aducții de carboxilați de cupru (II) devine cu atît mai puternică cu cît bazicitatea ligandului adăugat devine mai slabă.

MUTO, Y., TOKII, T., CHIJIWA, K. și KATO, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 4, apr. 1984, p. 1008—1011.

E.B.

Studiul dizolvării bromurii cuproase formată pe cupru. A fost studiată dizolvarea bromurii cuproase formate prin oxidarea electrochimică a cuprului imersat în soluție apoasă de NaBr. S-a variat concentrația în NaBr între 0,1 și 1,2 M, la *p*H 4. Produsul de coroziune acumulat pe electrod este constituit din cristale de γ-CuBr. Prezența acestui compus contribuie la îmbogățirea locală în cupru a soluției în apropierea electrodului, care se manifestă printr-o tensiune de electrod în circuit deschis bine caracterizată, de aproximativ −149 mV (ECS) pe un electrod în poziție staționară imersat într-o soluție de 0,2 M NaBr. Completa dizolvare a CuBr coincide cu o cădere rapidă de tensiune. Această cădere de tensiune a permis definirea timpului de tranziție. Plecînd de la aceasta, s-a calculat viteza de dizolvare a CuBr.

BROSSARD, R. L., Can. J. Chem., **62**, nr. 6, iun. 1984, p. 1112—1119.

T.S.

O ecuație de stare pentru fluide polare. Lucrarea ilustrează generarea unei ecuații de stare de tip van der Waals. Atenția autorilor a fost îndreptată în special asupra calculării proprietăților volumetrice și de echilibru ale unor fluide polare și asociate. Ei au urmărit obținerea unei bune concordanțe între proprietățile termodinamice calculate și cele obținute experimental folosind o formă analitică foarte simplă. În acest scop ei au dezvoltat o simplă ecuație de stare. Pentru obținerea unei bune acurateți și în reprezentarea regiunii de temperatură scăzută, densitate mică, autorii au urmărit o procedură proprie pentru evaluarea dependenței de temperatură a parametrilor. Reprezentarea în regiunea critică a fost realizată prin adăugarea, la ecuația originală de stare, a unei funcții de corecție valabile numai pentru regiunea critică.

De SANTIS, R., GIRONI, F. și MARRELLI, L., Chim. Ind. (Milano), **66**, nr. 5, mai 1984, p. 328—331.

E.B.

Influența salifierii asupra separării sistemelor apă—alcool. O nouă aproximare termodinamică bazată pe solvatarea diferențială. În institutul din cadrul căruia activează autorii a fost întreprins un studiu cu privire la obținerea etanolului hiperazeotropic. Procesul pornește de la materii prime cu un conținut mediu de alcool de 7—8% — greutate și folosește o sare ca agent de separare. Folosirea specifică a sării conduce atît la reducerea necesarului de energie cît și la intensificarea capacității de separare, comparativ cu agenții de separare de lichide, convenționali. Există metode empirice de prezicerea separării unor sisteme, dar ele necesită cel puțin una sau două date ternare și sînt în general limitate la sisteme saturate cu sare sau sisteme cu un raport constant de componente volatile. Ca urmare, nu sînt adecvate pentru estimarea, prin computer, a echilibrelor vapori—lichid și prea puțin folositoare la proiectarea unor operații unitare. Modelele terodinamice pot conduce la o intensificare a aplicării influenței unei sări asupra proceselor chimice. Folosirea modelului de solvatare diferențială permite prezicerea comportării la echilibru vapori—lichid la sisteme formate dintr-o sare și un amestec binar de solvenți, folosind numai sisteme binare. Metoda prezentată în articol, se bazează pe solvatarea diferențială a unei sări de către doi solvenți și folosește ecuația UNIQUAC modificată pentru evaluarea coeficienților de activitate ai solvenților liberi. Modelul necesită trei parametri binari potrivibili, care pot fi obținuți din date binare. Concordanța dintre valorile experimentale și cele calculate, care poate fi obținută, este comparabilă cu cea în cazul modelelor care necesită un parametru ternar potrivibil.

BARBA, D., BRANDANI, V. și Di GIACOMO, G., Chim. Ind. (Milano), **66**, nr. 5, mai 1984, p. 319—327.

E.B.

Efectul de cosolvit al piridinelor alchil-substituite asupra naftalinei în soluții apoase. În studiul interacțiunilor moleculare slabe în soluții apoase, comportarea unui neelectrolit organic în soluții de cosolviți organici, electroliți sau neelectroliți, prezintă un deosebit interes. Autorii au examinat influența cosolvitului ținînd seamă de efectul de sare, folosind analiza radiochimică pentru măsurători de solubilitate a naftalinei în soluții apoase de metilpiridine substituite. Interacțiunile dintre substrat și cosolvit sînt elucidate cu ajutorul constantei Setschenow. Efectul de cosolvit al unui neelectrolit organic este comparat cu cel al unui compus corespunzător care produce o transformare cu efect de sare.

VESALA, A. și SAHLSTRÖM, P., Finn, Chem. Lett., nr. 2, 1984, p. 43—46.

T.S.

Un studiu de fluorescență cu privire la adsorbția apei, metanolului și acidului acetic pe o mordenită activată prin schimb ionic cu europiu. Zeoliții schimbați ionic cu pămînturi rare sînt catalizatori activi pentru cracarea unor păcuri. Oxidarea — reducerea ionului de metal rar din

zeoliți nu a fost, însă, bine studiată. Autorii au studiat proprietățile de fluorescență ale unor zeoliți schimbați ionic cu pămînturi rare, în vederea lămuririi proprietăților catalitice ale acestor compuși. Ei au găsit în mod special, din măsurători de fluorescență, că Eu (III) este redus la Eu (II) dacă zeoliți de tip Y sau mordenită schimbați ionic cu europiu sînt tratați la temperaturi peste 300°C. Deși spectroscopia de fluorescență nu reprezintă o tehnică nouă, aplicarea ei la studiul adsorbției de gaze pe zeoliți schimbați ionic cu pămînturi rare, descrisă în lucrare, este nouă. S-a urmărit adsorbția apei, metanolului și acidului acetic pe o mordenită activată prin schimb ionic cu Eu (III). Nivelul de schimb al ionului Eu^{3+} a fost 5,8%. Picul de emisie a ionului Eu^{2+} s-a deplasat spre o lungime de undă mai scurtă cînd a avut loc expunerea mordenitei la apă și la celelalte molecule. Mărimea deplasării a fost pusă în legătură cu constanta dielectrică specifică a adsorbatului. Durata de viață la sistemele Eu^{2+} — adsorbat este mai mică decît la probele de mordenită activată prin schimb ionic cu europiu. Randamentul cuantic pentru banda de emisie Eu^{2+}, după adsorbție de gaz, descrește în toate cazurile.

ARAKAWA, T., TAKAKUWA, M. și SHIOKAWA, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 4, apr. 1984, p. 948—951.

E.B.

Cristalizarea neizotermică a politetrafluoretilenei. Politetrafluoretilena manifestă unele aspecte neuzuale, dintre care una este morfologia cristalină. Autorii au studiat cinetica cristalizării polimerului, în special mecanismul creșterii cristalelor. Cristalizarea neizotermică a politetrafluoretilenei a fost studiată prin calorimetria diferențială de explorare, la viteze constante de răcire. Datele obținute au fost interpretate cu ajutorul unei metode de analiză cinetică a datelor termoanalitice pentru cristalizarea neizotermică. Se dau relații pentru creșterea cristalelor din nucleele preexistente. Se consideră că politetrafluor-etilena cristalizează monodimensional din aceste nuclee, presupuse impurități. Au fost stabiliți parametrii cinetici, în special cei referitori la dependența de temperatură a creșterii liniare.

OZAWA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 4, apr. 1984, p. 952—955.

E.B.

Studiul structurii soluțiilor micelare de substanțe tensioactive neionice. 1. Examinarea formării micelelor de nonil-fenoli etoxilați. Examinînd concentrația micelare critică (c.m.c.) a soluțiilor apoase de nonil-fenoli conținînd numere variabile de grupe etoxi, în funcție de temperatură (293—323 K) și de conținutul de electrolit (NaCl) al soluției, s-au făcut următoarele constatări: 1. Logaritmul c.m.c. la soluțiile studiate crește la temperatură constantă uniform cu numărul grupelor etoxilice (n_{E_0}) și scade linear cu creșterea conținutului de NaCl al soluției. 2. Logaritmul c.m.c., exprimată în fracții molare, la un număr dat de grupe etoxi, este o funcție uniform descrescîndă a temperaturii. 3. Efectul NaCl de scădere a c.m.c., în intervalul de temperatură examinat, este cu atît mai mare, cu cît lungimea catenei de oxid de etilenă (n_{E_0}) a moleculei superficial-active este mai mică. 4. În sistemele studiate, valorile ΔH_m^0 și ΔS_m^0 sînt pozitive în domeniul 203—323 K. 5. Cu creșterea temperaturii, la n_{E_0} constant, valorile lui ΔH_m^0 și ΔS_m^0 scad uniform. 6. Într-o soluție de substanță tensioactivă dată, valoarea lui ΔG_m^0 scade cu creșterea temperaturii, respectiv la o temperatură dată, cu micșorarea numărului de grupe etoxi. 7. În toate soluțiile de substanțe tensioactive examinate, la o temperatură dată, valorile lui ΔH_m^0 și ΔS_m^0 cresc cu creșterea concentrației de NaCl, iar cele ale lui ΔG_m^0 scad. Pe baza variației valorilor funcțiilor termodinamice raportate la o grupă etoxi, la o temperatură dată și la diferite conținuturi de NaCl, funcție de n_{E_0}, se constată de asemenea că, odată cu creștetrea concentrației de NaCl și cu micșorarea numărului de grupe etoxi ale moleculei de agent tensioactiv, are loc o creștere a numărului relativ de grupe etoxi, care suferă o deshidratare în procesul de formare a micelelor, respectiv a numărului de legături de hidrogen, care se rup.

BEDÖ, ZS., BERECZ, E. și LAKATOS, I., Magy. Kém. Folyoirat, 90, nr. 5. mai 1984, p. 198—203.

A.W.

Interacțiunea dintre agenți tensioactivi și coloranți solubili în ulei în soluții apoase. 3. Termocromismul în prezență de micele de agent tensioactiv și complecși colorant-agent tensioactiv. Într-un studiu anterior, autorii au raportat solubilizarea unor coloranți solubili în ulei de către dodecilsulfat de sodiu. Ei au stabilit că anionul agentului tensioactiv acționează puternic cu colorantul care conține o grupă amino în poziția 4 a naftalinei. La concentrații mici s-a constatat un punct izosbestic, ca urmare a formării unui complex colorant—agent tensioactiv (1:1). În regiunea concentrației micelare critice, spectrul, care are un pic la 520 nm, se modifică cu temperatura și trece în alt spectru, cu un pic la 440 nm. Are loc un așa-numit termocromism. În prezenta lucrare se raportează interacțiunea dintre patru agenți tensioactivi anionici, care au diferite grupe hidrofile, și trei coloranți azoici, care au diverse grupe funcționale, în soluții apoase. Se discută influența structurii micelei agentului tensioactiv asupra echilibrului de protonare a coloranților azoici solubili în ulei. Ca agenți tensioactivi au fost folosiți dodecilsulfat de sodiu, 1-dodecansulfonat de sodiu, dodecilbenzensulfonat de sodiu și laurat de sodiu, iar drept coloranți au fost testați 4-fenilazo-1-naftilamină, 4-fenilazo-1-naftol și naftalen-1-azobenzen.

ABE, M., OHSATO, M., SUZUKI, N. și OGINO, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 3, mart. 1984, p. 831—835.

E.B.

Prezentarea unui nou instrument voltametric prin intermediul posibilităților de utilizare a lui. Autorii au proiectat și construit un nou instrument pentru voltametrie, ale cărui unități sînt potențiostatul, amperostatul, integratorul de curent și temporizatorul controlați de potențial, ampermetru și voltmetru digitali. La măsurătorile potențiodinamice, instrumentul semnalează digital curentul de vîrf, măsoară cantitatea de sarcină corespunzătoare unei unde date, iar la metoda cronopotențiometrică măsoară timpul de tranziție; în cazul unor măsurători ciclice, schimbă direcția de polarizare la limite de potențial reglabile. Pentru prezentarea posibilității de utilizare a instrumentului, a fost efectuată determinarea cantitativă a unui compus organic, în patru moduri diferite: curentul de vîrf al unei voltamograme ciclice; cantitatea de sarcină obținută prin integrarea unei unde determinate dintr-o voltamogramă ciclică: curentul corespunzător unui moment dat, după saltul de potențial și pe baza timpului de tranziție determinat cronopotențiometric.

FÜLÖP, M. și SOOS, J., Magy. Kém. Folyóirat, 90, nr. 5, mai 1984, p. 233—239.

A.W.

Dezvoltări recente în energetica electrochimică. 6. Pile și acumulatori cu litiu în electrolit organic. Dezvoltările tehnologice din ultimii ani au condus la o intensă activitate de cercetare pentru realizarea de noi sisteme de generare și de acumulare electrochimice, dotate cu o ridicată energie specifică, durată lungă și cost redus. Deoarece sistemele convenționale, cum sînt obișnuitele pile uscate sau acumulatoarele nichel—cadmiu, s-au dovedit neadecvate pentru cea mai mare parte din cerințe actuale, cercetarea noilor sisteme s-a concentrat în ultimul timp în special pe sistemele cu litiu, acesta fiind un material optim pentru electrozi, unind o înaltă capacitate specifică cu un ridicat potențial electrochimic. Reactivitatea lui nu permite decît folosirea în electroliți aprotici. În articol sînt descrise sistemele bazate pe electroliți lichizi organici sau anorganici, care lucrează în intervale de temperatură apropiate de temperatura obișnuită. După o scurtă descriere a proprietăților electrodului de litiu și a electroliților mai obișnuiți, sînt prezentate caracteristicile celor mai promițătoare pile cu litiu, clasificate pe baza stării de agregare a electrodului pozitiv (pile

cu catozi solizi, pile cu catozi solubili, pile cu catozi lichizi). În continuare sînt discutate cele mai importante acumulatoare cu litiu, arătîndu-se stadiul actual şi perspectivele de dezvoltare.

LAZZARI, M., BONINO, F. şi SCROSATI, B., Chim. Ind. (Milano), **66**, nr. 6, iun. 1984, p. 406—415.

E.B.

Efectul temperaturii şi al presiunii asupra dediazonării homolitice a ionilor benzendiazoniu substituiţi. Dediazonarea termică a ionilor arendiazoniu poate avea loc printr-un mecanism homolitic în funcţie de condiţiile de reacţie. Lucrarea prezintă un studiu asupra efectului temperaturii şi presiunii (de la 0,1 la 200 MPa) asupra reacţiei de diazonare a patru tetrafluoboraţi de benzendiazoniu substituiţi, în mediu acid de metanol ($1{,}0.10^{-3}$ mol·dm^{-3} H_2SH_4). S-a determinat spectrofotometric constanta de viteză. Produsele de reacţie au fost analizate prin cromatografie de gaz—lichid. S-au calculat parametrii de activare $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$ şi $\Delta V^{\neq}$ pentru dediazonarea homolitică. S-a constatat că volumul de activare al protodediazonării $\Delta V^{\neq}_{XC_6H_5}$ este mul tmai mic decît cel corespunzător dediazonării heterolitice, metoxidediazonării şi astfel proporţia produsului homolitic XC_6H_5 creşte cu presiunea în reacţiile de dediazonare în care cele două mecanisme sînt competitive.

KUOKKANEN, T., Finn. Chem. Lett., nr. 2., 1984, p. 38—42.

T.S.

Cinetica şi mecanismul de oxidare a acidului trans-cinamic cu ioni rutenat şi perrutenat. Oxizii metalelor de tranziţie şi oxianionii au fost utilizaţi extensiv ca oxidanţi atît în chimia anorganică cît şi în cea organică. Recentele calcule teoretice ale lui Rappé şi Goddard au pus în evidenţă importanţa grupelor oxo în stabilizarea intermediarilor obţinuţi în timpul reducerii oxizilor metalelor de tranziţie cu valenţă ridicată. Conform acestor calcule, intermediarii care conţin grupe oxo cu triplă legătură la metal vor fi stabili. În încercările de a verifica experimental aceste ipoteze, s-au studiat vitezele de oxidare a ionului cinamat de către ionii rutenat şi perrutenat. Deoarece intermediarul, în mod obişnuit format plecînd de la ionul perrutenat, va conţine gruparea oxo cu triplă legătură, este de aşteptat să reacţioneze mai repede în cazul cînd calculele sînt corecte. Potrivit acestor previziuni, s-a găsit că energia de activare ($\Delta G^{\neq}$) în reacţia rutenatului este cu aproape 7 kcal/mol mai ridicată decît cea implicată în reacţia perrutenatului.

LEE, D. G. şi HELLIWELL, S., Can. J. Chem., **62**, nr. 6, iun. 1984, p. 1085—1092.

T.S.

Leşierea sulfurilor cu sulfat feric; cinetica de oxidare a sulfurii de zinc. Pentru dezvoltarea unui proces de leşiere a unor sulfuri metalice, care să permită nu numai trecerea în soluţie a metalului, dar şi recuperarea sulfului care se pune în libertate în procesul oxidativ cu ioni Fe^{3+}, a fost efectuat atacul sulfurii cu o soluţie apoasă $Fe_2(SH_4)_3$, lipsită de acid, în prezenţa unui solvent imiscibil cu apă şi capabil să extragă sulful produs în cursul reacţiei. În lucrarea lor, autorii au studiat leşierea oxidantă a sulfurii de zinc pure în prezenţă de tetraclorură de carbon, pentru a analiza mecanismul cinetic şi dependenţa vitezei de solubilizarea de concentraţia ionilor ferici din soluţie şi de temperatură. Au fost evaluaţi parametrii modelului cinetic pentru o paletă largă de condiţii de lucru. Comportamentul cinetic este de ordinul zero. Vitezele de reacţie sînt mari chiar la temperaturi scăzute. Se conclude că viteza de dizolvare fără adaos de acid sulfuric, dar cu un adaos de solvent al sulfului, este mai mare decît cea obţinută la leşierea acidă în prezenţă de ioni Fe^{3+}.

POCHETTI, F., TORO, L. şi MUSCARI, V., Chim. Ind., **66**, nr. 6, iun. 1984, p. 395—399.

E.B.

Cinetica procesului de descompunere a apatitelor de Kola cu acid azotic. Au fost deduse ecuaţiile cinetice ale procesului de descompunere a apatitelor de Cola cu acid azotic în exces. Au fost determinate constantele vitezei de reacţie. Datele teoretice obţinute s-au verificat experimental, stabilindu-se condiţiile optime de efectuare ale procesului.

YMBOR, J. şi BERANEK, I., Chem. Prûm., **34/59**, nr. 6, iun. 1984, p. 289—292.

G.G.

Studii privind sorpţia tiofenului din solvent cu ajutorul unui catalizator de Ni în aranjament staţionar. Articolul tratează dependenţa adsorbţiei sulfului de către catalizatorul de Ni de concentraţia tiofenului dizolvat în izopropanol, la presiune şi temperatură normale. Gradul de adsorbţie era situat, în cazul catalizatorului de Ni tabletat, în domeniul de 70% pentru concentraţii mici de tiofen (0,0166 mg tiofen/g Ni) pînă la 47% pentru o concentraţie de 3,38 mg tiofen/g Ni. S-a constatat că dependenţa concentraţiei de echilibru a sulfului supus sorbţiei de cantitatea de tiofen adăugată este lineară. Cu un catalizator de Ni în formă de pulbere s-au adsorbit din tiofenul adăugat 9,3 mg S/g Ni. Din gradul de adsorbţie a tiofenului s-a determinat suprafaţa activă a catalizatorului de Ni. La forma de pulbere, aceasta era de 57,7 m^2/g Ni, iar la catalizatorul tabletat era situată într-un domeniu între 0,65 şi 29,8 m^2/g Ni, funcţie de gradul de adsorbţie a tiofenului în porii catalizatorului şi de concentraţia otrăvii.

ZAJIC, J., ŠVECOVÁ, H., BAREŠ, M. şi SOUKUP, J., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **86**, nr. 5, mai 1984, p. 188—191.

A.W.

Modernizarea catalizatorului pentru hidrorafinarea benzenului din instalaţiile de cocsificare. S-au cercetat posibilităţile de îmbunătăţire a caracteristicilor catalizatorilor industriali, folosiţi în procesul de hidrorafinare a benzenului din cocserii. S-au efectuat cercetări pe două linii: 1. variaţia conţinutului de cobalt în catalizatorul $CoO\text{-}MoO_3/Al_2O_3$; 2. utilizarea unui catalizator format din straturi suprapuse de MoO_3/Al_2O_3 şi $CoO\text{-}MoO_3/Al_2O_3$. S-a stabilit că utilizarea catalizatorilor din straturi suprapuse măreşte considerabil selectivitatea procesului de hidrorafinare a benzenului.

GRZECHOWIAK, I., RADOMYSKI, B., SZCZYGIEL, J. şi WALENDZIEWSKI, J., Przem. Chem., **63**, nr. 5, mai 1984, p. 245—247.

G.G.

Influenţa compoziţiei şi structurii fazelor asupra activităţii şi selectivităţii unor catalizatori de oxizi micşti de Bi/Mo pentru oxidarea propenei la acroleină. Autorii au emis părerea că pentru oxidarea propenei la acroleină pot fi selectivi şi activi catalizatori pe bază de oxizi micşti de Bi/Mo atunci cînd au structură stratificată şi cînd între straturile ce conţin structuri de dioxid de molibden se găsesc cationi, mai ales ioni de fier (III), care formează perechi redox cu energie de activare mică. Pentru argumentarea teoriei lor, ei au preparat catalizatori de oxizi micşti de Bi/Mo; au cercetat diferenţierea posibilă a caracterului de legătură dublă al structurii de dioxid de molibden, prin spectroscopie în IR, în domeniul 900—1 000 cm^{-1}; au caracterizat calitativ, prin spectroscopie de raze X, structura fazelor; au studiat activitatea şi selectivitatea catalizatorilor preparaţi în dependenţă de temperatura de reacţie.

KRIPYLO, P. şi HAGEN, K., Chem. Tech., 36, nr. 7, iul. 1984, p. 295—296,

E.B.

Recuperarea paladiului din catalizatori uzaţi. Autorii au studiat recuperarea paladiului din catalizatori uzaţi, cu suport de alumină. Cercetările au fost efectuate pe catalizatori uzaţi de la hidrogenare selectivă, pe bază de oxid de aluminiu, care conţin circa 0,2% Pd. Dezagregarea s-a făcut cu acid sulfuric 1:1, la temperaturi în domeniul 90—120°C, cu un adaos de sulfură de sodiu (soluţie apoasă 15—16%). Acest adaos permite recuperarea practic totală a paladiului. În plus, prin adăugarea sulfurii de sodiu, paladiul se găseşte într-o formă favorabilă filtrării.

JELJASKOWA, M., KORALSKA, S., SARIEV, I. şi JANTSCHEVA, M. Chem. Tech., (Leipzig), **36**, nr. 7, iul. 1984, p. 304—305.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Coloană capilară de poliimidă în cromatografia de gaz—lichid. Autorii au aplicat un nou principiu şi o nouă soluţie la prepararea unor coloane capilare eficiente. Ei au elaborat o soluţie de coloană din capilară de sticlă acoperită cu un strat de poliimidă, la care rolul coloanei capilare îl are un tub de poliimidă cu grosimea peretelui de 1—5 μm, rezistent la acţiuni chimice, mecanice şi termice, aşezat în interiorul capilar al suportului de sticlă. (Sistem tub în tub). La utilizarea poliimidei încetează cu desăvîrşire degradarea de eficacitate provenită de la activitatea de sorpţie în exces a suprafeţelor de silicat. În consecinţă, pregătirea coloanei se simplifică, operaţiile diferite de pretratament, de dezactivare nu mai sînt necesare. Prin metode diverse s-au examinat umectabilitatea, termostabilitatea interacţiunea cu Carbowaxuri, proprietăţile adsorbtive ale suprafeţei de poliimidă. Pe baza cîtorva exemple se prezintă şi performanţa coloanelor de poliimidă cu pereţii umectaţi (WCOT: wall coated open tubular).

BALLA, I., BALINT, M., VARGA, J. şi BELINA, K., Magy. Kém. Folyoirat, 90, nr. 5, mai 1984, p. 228—233.

A.W.

Izolarea şi identificarea coloranţilor în lacurile pentru unghii. Se descrie o metodă pentru izolarea şi identificarea coloranţilor în lacurile pentru unghii. Principiul metodei se bazează pe separarea coloranţilor solubili cu ajutorul dimetilformamidei, adsorbţie pe pulbere de poliamidă şi identificarea prin cromatografie în strat subţire. Identificarea pigmenţilor anorganici are loc prin utilizarea unor procedee de analiză clasice. Se detaliază izolarea şi identificarea lacurilor ce se descompun cu dimetilformamida şi a coloranţilor solubili, precum şi identificarea coloranţilor insolubili, şi anume, a carbonului şi a pigmenţilor anorganici: albastru de Berlin, ultramarin, clorură de bismut, oxid de fier, dioxid de titan şi oxihidrat de crom, violetul de mangan.

LEHMANN, G., BINKLE, B. şi BELL, V., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 86, nr. 5, mai 1984, p. 208—210.

A.W.

Metodele de analiză spectrală pentru reactivii chimiei şi pentru produsele de mare puritate. Se prezintă rezultatele obţinute prin metodele spectrale de determinare a urmelor de impurităţi în substanţele de înaltă puritate şi se arată metodologiile de lucru optime pentru determinarea unor cantităţi de ordinul 10^{-8}—10^{-9}% de impurităţi. Metodele descrise se referă atît la analiza solidelor cît şi a impurităţilor din soluţii. Se arată metodele preliminare recomandate în vederea îmbogăţirii probelor, înainte de a fi supuse la analiza spectrală (evaporarea, calcinarea, distilarea, precipitarea electrochimică, precipitarea chimică, extracţia cu solvenţi, extracţia cu schimbători de ioni).

KRASILCIK, V. Z. şi CIUPAHIN, U. S., Przem. Chem., 63, nr. 5, mai, 1984, p. 236—240.

G.G.

Metodă automată pentru determinarea unor derivaţi organici nitraţi. Metoda colorimetrică aplicată la analiza trinitroglicerinei (GTN), izosorbidului dinitrat (ISDN) şi izosorbidului 5-mononitrat (5-ISMN) — dar nu şi la analiza amestecurilor acestora — în soluţie apoasă, la aceeaşi temperatură (35°C), utilizînd acelaşi procedeu şi aceiaşi reactivi în cazul celor trei medicamente cuprinde o etapă iniţială de hidroliză alcalină cu o soluţie de hidroxid de sodiu 0,2 M, urmată de o reducere a ionilor azotat cu hidrazină în soluţie apoasă, în prezenţa ionilor de cupru drept catalizator, şi o etapă finală constînd într-o diazotare şi cuplare cu un singur reactiv stabil. Fiecare etapă consecutivă a determinării a fost analizată critic în vederea optimizării condiţiilor operaţionale. Rezultatele obţinute cu soluţii standard şi probe de soluţii de medicamente, evaluate statistic, demonstrează că sistemul se comportă conform legii Lambert-Beer. Autorii, analizînd de asemenea efectele posibile de interferare a circa 12 substanţe chimice (inclusiv cele mai comune mono- şi dizaharide) ajung la concluzia că, în cazul unor concentraţii mari de zaharuri (cu excepţia zaharozei), analiza acestora a interferat cu determinarea colorimetrică a izosorbidului dinitrat şi izosorbidului 5-mononitrat, dar nu şi cu cea a trinitroglicerinei. Miliabsorbanţa soluţiilor testate este prezentată tabelar. De asemenea se prezintă tabelar, comparativ, răspunsul colorimetric al soluţiilor de GTN şi ISDN în prezenţa unor substanţe chimice prezente în mod obişnuit în formele farmaceutice finite şi soluţii tampon utilizate în activitatea de control analitic calitativ.

BONGIOVANNI, G. ş.a., Boll. Chim. Farm., 123, nr. 1, ian. 1984, p. 14—35.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Prepararea fluorurii de grafit cu un reactor vibraţional vertical. Există două specii de fluoruri de grafit stabile, $(CF)_n$ şi $(C_2F)_n$, preparate prin reacţia, la temperatură ridicată, a unui material din carbon şi fluor gazos. Formarea şi randamentul depind de cristalinitatea materialului carbonos iniţial, de temperatura de reacţie şi de presiunea fluorului. Cînd se foloseşte grafit natural, $(CF)_n$ şi $(C_2F)_n$ rezultă la circa 600, respectiv 350—400°C; între aceste temperaturi se formează un amestec de cele două fluoruri de grafit. Într-un reactor rotativ rezultă numai 1—2 de fluorură de grafit, cantitate insuficientă pentru stabilirea unui randament. Pentru investigarea cristalinităţii şi randamentului, autorii au folosit un reactor vibraţional vertical cu care au putut obţine 5—40 g fluorură de grafit. Ei au stabilit că descreşterea randamentului în fluorură de grafit se datoreşte formării unor fluorocarburi, gazoase CF_4 şi C_2F_6. Odată cu aceşti compuşi gazoşi se formează şi fluorocarburi solide cu mase moleculare 798—2016, cu 5—9 cicluri ciclohexanice.

WATANABE, N., KATOH, S. şi NAKAJIMA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 3, mart. 1984, p. 701—705.

E.B.

Prepararea unei pelicule de fluorură de aluminiu cu fluorură de grafit. O peliculă de fluorură de aluminiu acoperită cu fluorură de grafit se poate forma prin reacţia dintre aluminiu metalic cu fluorură de grafit, în atmosferă de fluor, la 450—600°C. O asemenea peliculă are o energie de suprafaţă mică, cu un unghi de contact cu o picătură de apă de circa 120° şi se comportă ca un insulator electric. O altă cale pentru prepararea peliculei îl prezintă sistemul ternar aluminiu, grafit şi fluor gazos. Autorii au ales această din urmă cale. Se consideră că formarea peliculei s-ar baza pe reducerea stratului de oxid pe aluminiu, de către radicali de carbon rezultaţi prin descompunerea termică a fluorurii de grafit.

WATANABE, N., OHARA, H. şi NAKAJIMA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 4, apr. 1984, p. 1079—1082.

E.B.

Complecşii cu liganzi micşti ai diaminomonocarboxilatului de nichel (II), cupru (II) şi zinc(II) formaţi cu glicină, 2,2'-bipiridil şi ATP. Autorii au studiat *p*H-metric complecşi cu liganzi micşti, în care ionul metalic este cuprul (II), nichelul (II) şi zincul (II), ligandul A este lizina, ornitina, acidul 2,4-diaminobutiric (davs), acidul 2,3-diaminopropionic (daps), iar ligandul B este glicina, 2,2'-bipiridilul, respectiv ATP. Cu glicina cu coordinaţia (N,O) se formează în cantităţi corespunzătoare consideraţiilor statistice complecşi cu liganzi micşti M(AH)B+ de „tip aminoacidic". Complecşii cu liganzi micşti cu compoziţia MAB se formează numai cu lizina şi ornitina, care se coordinează mai ales în gen de aminoacizi. Coordinaţia gen aminică, respectiv de tridentat a daps şi davs nu este influenţată într-o măsură apreciabilă de glicină. La 2,2'-bipiridilul cu coordinaţia (N,N), formarea complecşilor de bază 2,2'-bipiridilici suprimă într-o oarecare măsură coordinaţia liganzilor A, în special a lizinei şi ornitinei. La davs cu tendinţe egale de coordinaţie în gen de aminoacid şi aminic, 2,2'-bipiridilul suprimă coordinaţia aminică. În cazul ATP, se formează şi complecşi $[MABH_2]$ conţinînd atît ATP, cît şi acidul diaminomonocarboxilic în formă protonată. În domeniul *p*H-lor fiziologice, determinantă este formarea complecşilor $(MABH)^{2-}$, în care protonul este conţinut în grupa ω-aminică a acidului diamino-

monocarboxilic. Deprotonarea complecşilor $(MABH)^{2-}$, adică formarea complecşilor $(MAB)^{3-}$, nu este favorizată mai ales din motive electrostatice.

FARKAS, E., GÖNCZY, A. şi GERGELY, A., Magy. Kém. Folyoirat, 90, nr. 5, mai 1984, p. 211—216.

A.W.

Studiul unor noi derivaţi alcoxi de nichel (II) şi aluminiu. Tetraizopropilaţii de aluminiu şi nichel (II) suferă reacţii de alcooliză cu diferiţi alcooli şi cu acetilacetona, care conduc, în funcţie de condiţiile de reacţie, la produse de următoarele compoziţii: $Ni[Al(OR)_4]_2$ (unde ROH = = metanol, etanol, 2,2,2-trifluoretanol, 2,2,2-tricloretanol, *n*-butanol şi 1,3-diclor-2-propanol); $NiAl(O\text{-}i\text{-}Pr)(O\text{-}t\text{-}Bu)_3]_2$ (cu alcool butilic terţiar); $NiAl(O\text{-}i\text{-}Pr_2)(O\text{-}t\text{-}Am_2)_2$ (cu alcool amilic terţiar) şi $Ni[Al(O\text{-}i\text{-}Pr)_2(acac)_2]_2$ (cu acetilacetonă). Luînd în consideraţie spectrele lor în vizibil şi infraroşu cît şi masele moleculare şi susceptibilităţile lor magnetice se poate presupune că, în starea solidă, aceşti complecşi prezintă o geometrie octaedrică; în soluţie există un echilibru între formele tetraedrice şi octaedrice.

MEHROTRA, R. C. şi SINGH, Y., Can. J. Chem., 62, nr. 6, iun. 1984, p. 1003—1007.

T.S.

Sinteze de glioxilaţi de aril. 1. Reacţia dintre diclor(alcoxi) acetaţi cu compuşi aromatici, în prezenţă de acid Lewis. Proprietăţile chimice ale diclor (etoxi) acetatului de etil (1) şi diclor (metoxi)acetatului de metil (2), care se prepară prin reacţia dintre oxalatul de dialchil şi pentaclorură de fosfor, nu au fost pe larg studiate, deşi compuşii respectivi sînt mult folosiţi în sinteze organice. În articol se descrie sinteza unor esteri α-cetonici prin reacţiile compuşilor 1 şi 2 cu compuşi aromatici, în prezenţă de un acid Lewis ($ALCl_3$). Drept compuşi aromatici au fost folosiţi polimetilbenzen şi anisol. Rezultatele cercetărilor sînt discutate în comparaţie cu cele obţinute la sintezele esterilor α-cetonici aromatici prin acilarea Friedel-Crafts cu clorura de etoxalil, respectiv metoxalil. Este prezentat mecanismul reacţiei.

ITOH, O, NAGATA, T., NOMURA, I., TAKANAGA, T., SUGITA, T. şi ICHIKAWA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 3, mart. 1984, p. 810—814

E.B.

Sinteza 9,10-dialcoxi-1,6,7,11b. tetrahidro-2H-pirimido[6,1-a] izochinolin-2-onelor 4-substituite. În cursul reacţiei cu iminoeteri ai 1-[(etoxi-carbonil)-metil]-6,7. dialcoxi-1,2,3,4-tetrahidroizochinolinelor autorii au obţinut un mare număr de 9,10-dialcoxi-1,6,7,11b-tetrahidropirimido [6,1-a] izochinolin-2-one 4-substituite. În acelaşi timp, reacţia cu iminoeterii corespunzători a derivaţilor de acid izochinolin-1-acetic a dus la formarea de N-acil-1,2,3,4-tetrahidroizochinolin-1-acetamide. În cursul hidrolizei pirimido [6,1-a] izochinolin-2-onelor 4-substituite preparate s-au obţinut N-acil-1,2,3,4-tetrahidroizochinolin-1-acetamidele corespunzătoare, iar reducerea derivatului 4-fenilic a dus la 1,3,4,6,7,11b-hexahidropirimidinona corespunzătoare. Structura sterică a tetrahidro- şi hexahidropirimido [6,1-a] izochinolinelor a fost determinată prin spectroscopie de ^1H RMN.

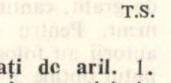
KÓBOR, J., FÜLÖP, F., EL-GHARIB, M. S. şi BERNATH, G., Magy. Kém. Folyoirat, 90, nr. 5, mai 1984, p. 224—228.

A.W.

Sinteza şi activitatea antitumorală a unor noi derivaţi de triazintriona 1. Au fost sintetizaţi o serie de derivaţi ai triazintrionei prin reacţia triglicidiltriazintrionei (TGT) sau teroxinonei (TGT) cu diferiţi agenţi nucleofili cu atomi de hidrogen activi, cum ar fi alcoolii, aminele, acizii carboxilici şi mercaptanii. Metildiglicidiltriazintriona (NSC 322323) a fost preparată prin reacţia dintre acidul N-metilcianuric şi epiclorhidrină în acelaşi mod ca în sinteza TGT, iar alildiglicidiltriazintriona (NSC 329177) a fost obţinută prin epoxidarea incompletă a trialil-triazintrionei. Se descriu cîteva procedee tipice de sinteză a compuşilor de acest tip. Toţi compuşii obţinuţi posedă o mai mare solubilitate în apă faţă de teroxironă, iar în doze optime, trei dintre aceştia manifestă o acţiune terapeutică similară cu cea a compusului de bază. Prin sintezele a două tipuri de molecule (derivaţi obţinuţi prin reacţia cu agenţi nucleofili şi tris(oxiranil)-triazintrione) se conclude că prezenţa a cel puţin două funcţii de alchilare epoxi este necesară pentru a se obţine un agent antitumoral de la nucleele izocianurate. Această activitate antitumorală rezultată din modificările de structură tinde să difere cantitativ şi nu calitativ, mecanismul de acţiune al acestor analogi epoxidici fiind, probabil, identic.

FISCHER, H., ş.a., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 34, (I), nr. 5, ma 1984, p. 543—547.

M.M.

Sinteza şi acticvitatea antitumorală a alchiltriazenopirazolilor. 2. Avînd în vedere că structura de bază pentru activitatea antitumorală a triazenelor este:  , a fost sintetizată o serie de oxo-N-heterociclii glicidilaţi: 2,4-diglicidil-2,3,4,5-tetrahidro-1,2,4-triazin-3,5-dionă (NSC 329168: diglicidil-6-azauracil) şi 1,3-diglicidil-5-benzimidazol-2-onă (NSC 326365). Pentru NSC 329168, sinteza porneşte de la 6-azauracil şi bromură de tetraetilamoniu suspendate în 1-brom-2,3-epoxipropan, la care se adaugă, în anumite condiţii, hidroxid de sodiu. Reziduul obţinut prin îndepărtarea solventului, dizolvat în clorură de metilen şi cromatografiat pe coloană de silicagel prin elutie cu clorură de metilen conţinînd metanol, conduce la o serie de fracţiuni ce conţin substanţa pură. Acestea, combinate, sînt evaporate la sec. Reziduul este apoi supus la presiune redusă la temperatura camerei pînă la greutate constantă. Pentru NSC 326365 se suspendă 5-acetil-benzimidazol-2-onă şi bromură de tetraetilamoniu în 1-clor-2,3-epoxipropan, la care în anumite condiţii, se adaugă o soluţie de hidroxid de sodiu. După îndepărtarea părţii solide se adaugă etanol la reziduul obţinut prin evaporarea soluţiei rămase şi se continuă ca în primul caz. Activităţile antileucemice ale compuşilor obţinuţi, testate biologic, sînt prezentate tabelar.

FISCHER, H., ş.a., Arzneim.-Forsch./Drug. Res. 34. (I), nr. 6, iun. 1984, p. 663—668.

M.M.

Sintezele şi caracterizarea 2-(2-hidroxifenil)/4-aril-1,5-benzodiazepine. Deoarece între noii agenţi activi asupra sistemului nervos central, sintetizaţi anterior, patru deţin potenţial anticonvulsivant cu efecte hipnotice minime, dar în formulele moleculare ale acestora există multe erori şi neconcordanţe, autorii le-au resintetizat şi le-au analizat structural prin spectrometrie de masă în infraroşu şi prin spectru de rezonanţă magnetică nucleară. Metoda de sinteză este aceeaşi cu cea utilizată iniţial, dar cu unele modificări, utilitzîndu-se cromatografia în strat subţire pentru a urmări cursul reacţiilor. Esterificarea 2-hidroxiacetofenonei, în piridină, prin tratarea cu clorură de benzoil substituită conduce la benzoiloxiacetofenone 2-substituite, care se transformă în 1,3-diaril-1,3-propandione, la 50°C, cu ajutorul unei cantităţi echivalente de KOH în piridină uscată. Spectrul de rezonanţă magnetică nucleară reliefează ca dionele obţinute se prezintă ca un amestec de dionă iniţială şi formele ei tautomerice enolice, cele din urmă predominînd. Extinderea enolizării variază cu natura radicalului de substituţie şi poziţia sa. Diferenţele între punctele de topire, precum şi cele între spectrele în infraroşu, ale benzodiazepinelor sintetizate de autori şi cele ale acestora obţinute anterior, conduc la concluzia că cel puţin la trei din cei opt compuşi sintetizaţi anterior, raportaţi a fi 1,5-benzodiazepine, li s-a atribuit o structură incorectă.

LIN, A. J. şi HOCH, M. J., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 34, (I), nr. 5, mai 1984, p. 640—642.

M.M.

Comportamentul hidrolitic al pirenzepinei. Identificarea şi evaluarea produselor de hidroliză. Se prezintă rezultatele studiului privind procesul hidrolitic al pirenzepinei (5,11-dihidro-11-(4-metil-piperazinil)-acetil-6H--pirido- (2,3-b) 1,4-benzodiazepin-6-onă), derivat diazepinic triciclic cu acţiune antiulceroasă şi antisecretivă. Procesul hidrolitic a fost controlat cromatografic utilizînd ca fază mobilă $CHCl_3/CH_3OH/NH_3$ în raport 10:2:0,1. Rezultatele sînt prezentate grafic. Evaluarea cantitativă a pruduselor de hidroliză este prezentată tabelar. Atît în mediul acid cît şi în cel alcalin compusul, la o temperatură de 40°C, nu suferă nici o degradare, aceasta avînd loc la o temperatură superioară.. În vederea definirii structurii produselor de degradare, aceştia au fost studiate prin spectrul de masă, spectrul în infraroşu şi spectrul de rezonanţă magnetică nucleară. Curba de regresie obţinută prin analiza densitometrică reliefează o serie de coeficienţi ai produselor de degradare; în cazul fiecărui produs de hidroliză valorile intervalului de liniaritate şi coeficienţii de corelaţie reliefează că: produsul cu intervalul de liniaritate cuprins între 0,031 şi 0,190 şi coeficient de corelaţie 0,995 se obţine din produsul cu interval de liniaritate 0,35—2,5 şi coeficient de corelaţie 0,992, în condiţii drastice, fiind considerat ca produs potenţial de degradare a acestuia din urmă, principala impuritate a pirenzepinei. Se conclude că în pirenzepina studiată de autori produsul cu valoarea intervalului de liniaritate de 0,031—0,190 şi coeficient de corelaţie 0,995 este absent.

CORTI, P. ş.a., Boll. Chim. Farm., 123, nr. 1, ian. 1984, p. 1—13.

M.M.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza şi proprietăţile superficial-active ale triesterilor acidului fosforic. În vederea obţinerii unor substanţe superficial-active, cu un grad de spumare redus, s-au sintetizat o serie de triesteri nesimetrici ai acidului fosforic. Sinteza s-a efectuat în două trepte, pe baza reacţiei dintre oxiclorura de fosfor şi triesterii nesimetrici ai acidului fosforic cu alcoolii graşi, conţinînd 8—14 atomi de carbon (*n*-octanol, *n*-decanol, *n*-dodecanol, *n*-tetradecanol). Se dau caracteristicile fizico-chimice ale produselor obţinute, caracterizate prin proprietăţi superficial-active superioare.

PERKA, J. şi ROPUSZYNSKI, S., Przem. Chem., 37, nr. 5, mai 1984, p. 263—265.

G.G.

INGINERIE CHIMICĂ

Comportarea unui cărbune activ la cicluri de adsorbţie-desorbţie. Capacitatea de adsorbţie a cărbunilor activi variază de la cărbune la cărbune deoarece este în legătură cu natura acestora şi, în mod particular, cu caracteristicile fizico-chimice ale suprafeţei. Autorii au studiat adsorbţia de SO_2 pe un cărbune activ de tip comercial (Merck), supus la temperatură normală la cicluri succesive de adsorbţie-desorbţie, înainte şi după ce a suferit un tratament de regenerare completă prin încălzirea la 350°C în curent de azot. Rezultatele obţinute au fost confruntate cu cele obţinute după ce o probă de cărbune a fost supusă unui tratament oxidativ şi unui tratament dezoxidant pentru stabilirea unei eventuale corelaţii între tratamentul de regenerate şi cele două tratamente menţionate şi evaluarea influenţei oxigenului legat de suprafaţă. S-a constatat că comportarea cărbunelui activ original este diferită de cea a probelor regenerate. Acestea din urmă au o capacitate mai redusă de a transforma SO_2 legat slab într-o formă legată puternic şi deci acumularea de SO_2, în acest caz, este mai mică. Comportarea cărbunelui regenerat este analogă celei a cărbunelui oxidat.

MORELLI, F., INFUSINI, G., GIORGINI, M. şi DAVINI, P., Chim. Ind. (Milano), 66, nr. 6, iun. 1984, p. 391—394.

E.B.

Calcularea unor reactoare electrochimice reale cu conducerea în circuit a electrolitului. Într-o serie de cazuri sînt folosite celule electrolitice străbătute continuu, la care electrolitul este condus în circuit fie în mod forţat fie în mod natural de către bulele de gaz dezvoltate. În acest caz prezintă avantaje cuplarea hidrodinamică a celulelor electrolitice individuale în sensul unei cascade de reactoare, prin viteza ridicată de curgere de-a lungul electrozilor, condiţii favorabile pentru transportul de masă şi de materie, tensiune mică în celule, randamente ridicate de curent la conversii suficient de mari. La calcularea unor asemenea reactoare electrochimice, respectiv cascare de reactoare, se porneşte de la modelul unor celule electrochimice amestecate ideal. În articol se studiază la ce premize aceasta este posibil şi de ce abateri trebuie să se ţină seamă în cazul reactoarelor electrochimice reale. Pe baza unor reacţii simple sînt date şi evaluate ecuaţii pentru calcularea randamentului de curent şi de conversii la celule individuale cu circuit de electrolit şi la o cascadă de reactoare.

THIELE, W. şi SCHLEIFF, M., Chem. Tech., (Leipzig), 36, nr. 7, iul. 1984, p. 279—282.

E.B.

Controlul obţinerii de produse granulate în amestecător prin măsurarea puterii. Procesul de granulare este utilizat în toată lumea de un mare număr de ramuri industriale, dintre care se pot menţiona: producerea de îngrăşăminte, pregătirea minereurilor de fier, obţinerea combustibililor nucleari, obţinerea substanţelor pentru protecţia plantelor, industria de ceramică, industria de materiale plastice, metalurgie, industria produselor alimentare, industria farmaceutică. Drept platformă de discuţii ştiinţifice interdisciplinare, au apărut simpozioanele despre aglomerare care, începînd din anul 1961 se organizează în mod sistematic; astfel în 1961 la Philadelphia, în 1977 la Atlanta, în 1981 la Nürnberg iar al 4-lea simpozion va avea loc la Toronto (Canada), în 1985. Măsurarea puterii motorului amestecătorului permite controlul obţinerii de produse granulate. Prin adăugarea continuă a lichidului de granulare şi detectarea electronică a punctului de granulare, cantitatea necesară de lichid de granulare este adaptată materialului iniţial dat (ingrediente active/substanţe auxiliare). Diferenţele de granulometrie a materiei prime de la o şarjă la alta pot fi compensate astfel între anumite limite. Controlul obţinerii produselor granulate este indicat să ducă în domeniul cercetării şi al dezvoltării la o elaborare mai uşoară de noi formulări, iar în domeniul producţiei, la uşurarea ridicării la scară, precum şi la îmbunătăţirea asigurării calităţii granulelor.

LEUENBERGER, H. şi IMANIDIS, G., Chem. Ind., 107 (XXXVI), nr. 5, mai, 1984, p. 281—284.

A.W.

Construcţia şi modul de funcţionare a evaporatorului în strat subţire SAMVAC pentru distilare în vid avansat între 1 şi 10^{-3}mbar. La evaporarea, respectiv distilare rezultă, în funcţie de debitul volumetric al componentelor volatile şi de vidul existent, o pierdere de presiune între produsul în fierbere şi cel care se condensează. Dacă se urmăreşte scăderea în continuare a presiunii, pentru a coborî astfel temperatura de fierbere, creşte volumul fazei condensate şi, în mod corespunzător, pierderea de presiune. În evaporatorul SAMVAC în vid avansat, care funcţionează după principiul bine cunoscut al evaporatorului în strat subţire, condensatorul se află în interior. Prin această măsură se realizează, că pierderile de presiune în fluxul de vapori sînt foarte mici, datorită traseului direct, scurt, spre ţevile de concentrator dispuse concentric. În modul acesta se crează posibilitatea efectuării proceselor de distilare economicoase în domeniul vidurilor de $1-10^{-3}$ mbar. Evaporatoarele în vid avansat SAMVAC sînt utilizate pentru evaporarea în proces continuu a unor substanţe cu punctul de fierbere ridicat, viscoase şi sensibile la temperatură, la un timp de şedere scurt. Din această categorie fac parte, printre altele, din industria grăsimilor şi a uleiurilor: acizii graşi mono- şi digliceridele, uleiurile vegetale şi animale, antioxidanţii, alcooli graşi, din industria farmaceutică, vitaminele,

extractele, uleiurile eterice, esterii, parfumurile sintetice, piretrinele, diterpenele; din industria chimică: uleiurile siliconice, poliglicolii, poliglicoleterii, alcoolii, produsele intermediare pentru insecticide şi erbicide, terfenilul, esterii ftalici.
ERBE, H. B., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 86, nr. 5, mai 1984, p. 198—202.
A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Separarea unor resturi de agenţi de extracţie din soluţii apoase cu ajutorul unor polimeri de adsorbţie. La extracţia lichid-lichid este necesar ca soluţiile apoase care părăsesc procesul să fie eliberate de resturile de agent de extracţie deoarece acestea (în formă dizolvată sau dispersată) stînjenesc în etapele următoare ale procesului sau ridică probleme de poluare a mediului înconjurător. În acest scop sînt adecvaţi polimeri de adsorbţie neionogeni. În articol sînt stabiliţi parametrii necesari tehnologiei cu pat fix aplicată în industrie pentru separarea solventului tributilfosfat dintr-o soluţie clorhidrică de clorură de sodiu. Experimentările au fost efectuate cu procedeul cu coloane folosind polimerii de adsorbţie Wofyatit -29 şi Y-56 (de la VEB Chemie-kombinat Bitterfeld). Scăderea concentraţiei de tributilfosfat a atins conţinuturi mai mici de $3{,}7 \cdot 10^{-6}$ mol, iar adsorbţia maximă de tributilfosfat a fost 0,44 (pentru Y-29), respectiv 0,78 (pentru Y-56) mol/l răşină. Capacitatea de adsorbţie creşte cu micşorarea granulaţiei polimerilor şi cu micşorarea vitezei de curgere a soluţiei, dar este independentă de compoziţia soluţiei. Tributilfosfatul adsorbit pe polimeri poate fi desorbit cu uşurinţă prin eluare cu metanol sau etanol. Repetarea ciclului adsorbţie-desorbţie (20 de cicluri) nu conduce la o scădere a capacităţii maxime de adsorbţie şi nici la o diminuare a îndepărtării urmelor. Rezultatele au fost confirmate şi în cazul unor soluţii ce conţin metale nobile, provenite din proces. Soluţiile conţineau pe lîngă amestecul de solvenţi dizolvaţi, şi o parte sub formă de emulsii. S-au obţinut soluţii perfect clare, iar adsorbţia de metal nobil (Pt) a fost minoră (pînă la 0,1 g/l răşină).
KNOTHE, M. şi KUHNHARDT, C., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 7, iul. 1984, p. 300—301.
E.B.

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Un tratament împotriva aglomerării îngrăşămintelor granulate. S-au cercetat experimental posibilitatea prevenirii aglomerării îngrăşămintelor granulate prin tratarea superficială a granulelor acestora cu diferite substanţe macromoleculare. În scopul arătat, s-au încercat: amine alifatice; polipropena atactică şi polipropena de joasă presiune în amestec cu substanţe hidrofobe; dispersii de poliacetat de vinil şi de materiale polimerizate pe bază de uree-formaldehidă în sisteme apoase ş.a. Rezultate optime s-au obţinut folosind suspensii de alcooli polivinilici hidrolizaţi în soluţii apoase de substanţe superficial-active anionice.
BARTOS, V., WARADZIN, W, Chem. Prům., 34/59, nr. 6, iun. 1984, p. 292—296.
G.G.

Modificări în reactivitatea chimică a fosforitelor în funcţie de modul de măcinare a acestora. S-a comparat reactivitatea chimică a fosforitelor de Tunis, cu un conţinut de 29% P_2O_5 şi 49% CaO, măcinate în tipuri diferite de mori: cu bile şi cu discuri. Reactivitatea materialului măcinat s-a determinat prin gradul de conversie în reacţia ulterioară de atac, precum şi prin variaţia entropiei şi entalpiei materiei prime, în funcţie de modul de măcinare. S-a stabilit că măcinarea în moară cu discuri duce la obţinerea unui produs cu reactivitate crescută şi au fost deduse reacţiile matematice care exprimă variaţia reactivităţii fosforitelor în funcţie de gradul de măcinare, precum şi consumul specific de energie necesar obţinerii unei granulaţii optime.
SPACEK, F., DOCKAL, M. şi HOSEK, V., Chem. Prům., 34/59, nr. 4, apr. 1984, p. 179—181.
G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Distrugerea micropoluanţilor organici, cloruraţi, în procese de combustie. Într-un articol precedent, autorul a examinat principalele mecanisme de distrugere a compuşilor organici cloruraţi (COC) şi, în special, a dioxinei în instalaţii de ardere şi condiţiile pentru distrugerea termică a moleculelor lor. În fază gazoasă, descompunerea moleculelor de COC poate avea loc în principiu după două mecanisme: monomolecular şi bimolecular. Primul consideră degradarea care ar trebui să se producă numai în condiţiile termocinetice existente în camera de combustie, pe cînd al doilea ţine cont şi de interacţiunile cu alte specii chimice prezente. Din studiul condiţiilor termodinamice şi cinetice de care depinde distribuţia termică a compuşilor organici cloruraţi, în general definiţi ca micropoluanţi, se conclude că o temperatură de 900—1 000°C şi un timp de şedere de 0,5—1 s realizează o distrugere aproape completă de COC. Un rol important revine şi accesului de oxigen prezent în camera de combustie, care poate implica alte specii (H, OH) la atacul moleculelor pentru distrugere. O turbulenţă ridicată permite contactul dintre reactanţi. Odată distrusă, dioxina se reface cu greutate, reacţia de recombinare avînd o constantă de viteză mică, datorită împiedicării sterice a moleculei. (La 500 K, constanta de viteză pentru formarea dioxinei este în jur de $9{,}49 \cdot 10^{-25}$).
CASSITTO, L., Ing. Chim. Ital., 20, nr. 5—6, mart.-apr. 1984, p. 44—46,.
E.B.

O contribuţie la optimizarea procesului de sinteză industrială a ureei. Este analizată problema conducerii procesului de fabricare a ureei, în condiţii optime, urmărindu-se în special două funcţii obiective: cea a producţiei şi cea a cîştigului. Instalaţia de fabricarea ureei este alcătuită din patru secţii: comprimarea, sinteza ureei, partea de presiune joasă şi prepararea. Partea de sinteză conţine, pe lîngă reactorul de sinteză, încă un striper, un condensator de presiune mare şi un spălător pentru gazul rezidual. Pentru realizarea unei cantităţi maxime de uree, etapele determinante ale procedeului sînt sinteza, inclusiv striparea, şi partea de presiune joasă. Cu ajutorul unui model matematic pentru comportarea statistică a secţiei de sinteza ureei au fost calculate valorile optime ale variabilelor de control cu privire la fiecare funcţie obiectivă. În continuare a fost stabilită cantitatea de compromis pentru problema unei polioptimizări, compromisul făcîndu-se în cazul de faţă între nivelul producţiei şi cîştig.
BENDEL, H., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 7, iul. 1984, p. 272—274.
E.B.

PETROL. PETROCHIMIE

Ruperea viscozităţii — tehnologia care renaşte. Ruperea viscozităţii (visbreaking) este o tehnologie de foarte mult timp cunoscută a industriei de prelucrare a ţiţeiului, care a dobîndit o importanţă deosebită în anii care au urmat exploziei preţului petrolului. Considerentele economice reclamă de atunci ca industria petrolieră să producă dintr-o cantitate mai mică de ţiţei o cantitate neschimbată de produse albe şi mai puţină păcură. Una din soluţiile posibile este construirea unei unităţi de rupere a viscozităţii. O soluţie deosebit de economică constă în transformarea unităţii de distilare scoasă din funcţiune într-o unitate de rupere a viscozităţii. După ce se arată cauzele care au contribuit la răspîndirea procesului de rupere a viscozităţii, în articol se descriu succint cele trei faze ale lui: în prima etapă, materia primă (produsul de fund de la distilarea atmosferică sau sub vid) este încălzită sub presiune la temperatura de cracare, unde are loc ruperea moleculelor cu masa mare şi formarea unor hidrocarburi cu mase moleculare mai mici; a doua etapă este răcirea rapidă, iar a treia, distilarea produselor de reacţie. Se prezintă principalii parametri tehnologici şi aparatele utilizate, posibilităţile de racordare la uzine exis-

tente, chimismul ruperii viscozității și rafinarea ulterioară a produselor. În încheierea articolului se arată că tehnologia de rupere a viscozității a devenit o verigă importantă a sistemului modern de prelucrare cu rafinare a țițeiului și ca dovadă, se menționează construcția recentă a multor unități de acest gen, printre care, în Republica Socialistă Federativă Iugoslavia, cît și proiectele de înființare a unor asemenea secții în U.R.S.S., R.D.G. și R.P. Ungaria.

GERGELY, J. și NAGYPATAKI, GY., Magy. Kém. Lapja, 39, nr. 5, mai 1984, p. 189—195.

A.W.

Optimizarea transformării gazului de sinteză în hidrocarburi. În procesul DOW de cracare cu combustie parțială ce utilizează ca materie primă petrolul brut sau reziduurile grele de la distilare și în care se obține etilenă cu randamente de 20—30%, rezultă ca produs secundar un amestec H_2/CO. În acest flux, care reprezintă 0,7 t/t etilenă, raportul molar H_2/CO este cuprins între 2 și 3. Randamentul global al procesului poate fi ridicat prin transformarea gazului de sinteză, pe catalizatori Me/C, în hidrocarburi C_2-C_5, care pot fi cracate, mărindu-se astfel cantitatea totală de etilenă obținută din materia primă. Deoarece hidrogenul se află în exces în gazul rezultat și catalizatorii Me/C transformă CO aproape exclusiv în CO_2, pentru optimizarea bilanțului de C s-a căutat stabilirea sistemelor catalitice care să favorizeze eliminarea oxigenului din sistem ca H_2O. Cu un catalizator Ru-K/alumină s-a lucrat peste 1000 ore, obținîndu-se selectivitate în produse C_2 de peste 90%. Petrolul sintetic obținut conține, îndeosebi, alcani lineari și 8% α-olefine, constituind o materie primă pentru cracarea la etilenă cu eficiență de peste 40%. Prin aceasta se estimează creșterea randamentului de etilenă în procesul de cracare cu peste 10%.

STOWE, R. A. și MURCHISON, C. B., Hydroc. Process., 63, nr. 6, iun. 1984, p. 95—100.

T.S.

Separarea adsorbtivă a fracțiunii C_4 tehnice, lipsită de butadienă, într-o fracțiune de hidrocarburi izo și una de hidrocarburi n-C_4. Realizarea ciclică a procesului de separare. Separarea adsorbtivă a fracțiunii C_4, lipsită de butadienă, într-o fracțiune **izo** și una de hidrocarburi *n*-C_4 poate fi efectuată pe zeoliți, izomerizarea buten-1-onei și oligomerizarea izobutenei fiind minime. După ce au studiat influența variabilelor de proces (concentrația adsorbantului, viteza de curgere și temperatura de lucru) asupra separării și posibilitățile la desorbție și la micșorarea activității catalitice chiar a zeoliților acizi NaMgA de către amoniac, autorii și-au îndreptat atenția în prezenta lucrare asupra realizării ciclice, posibile, a procesului de separare. Condițiile de lucru pentru separarea adsorbtivă a fracțiunii C_4 într-un proces ciclic trebuie astfel alese încît etapa de adsorbție și cea de desorbție să fie efectuate la aceeași temperatură. De mare însemnătate pentru efectuarea unui asemenea proces de separare „izoterm" este tocmai alegerea celei mai favorabile temperaturi de lucru, precum și alegerea celui mai adecvat agent de desorbție. S-a constatat că temperatura optimă se găsește în domeniul 423—453 K, în special în domeniul 433—443 K, cînd deplasarea agentului de desorbție (amoniac) de către hidrocarburi, și capacitatea de străbatere dinamică maximă a acestora pe zeolit NaMgA sînt cele mai bune.

ULBER, G., PLATZDASCH, K. și SCHÖLLNER, R., Chem. Tech. (Leipzig.) 36, nr. 7, iul. 1984, p. 297—300.

E.B.

Piroliza amestecurilor de benzine. 2. Calculul randamentelor de produse pe baza datelor de piroliză a hidrocarburilor individuale. Autorii prezintă o metodă pentru calculul randamentelor în principalele produse gazoase rezultate la piroliza amestecurilor de benzine, pe baza datelor individuale de piroliză a componentelor caracteristice ale distilatelor de benzină. Examinînd piroliza unor hidrocarburi individuale de diferite tipuri, ei evaluează acțiunea structurii chimice asupra curbei de randament în principalele produse. Randamentul în produsele principale raportat la amestecul de benzine l-au calculat din următoarea relație de aditivitate:

$h_i = \sum_{j=1}^{14} g_j h_{ji}$, pentru care s-au considerat cunoscute compoziția benzinei (g_i) și randamentele (h_{ji}) obținute la piroliza individuală a componentelor caracteristice. Se prezintă utilizarea metodei și erorile ei la calculul randamentelor de etilenă, propenă, butene și butadienă, la piroliza amestecurilor de benzine studiate.

ILLÉS, V. și OTTO, A., Magy. Kém. Lapja 39, nr. 5, mai 1984, p. 218—226.

A.W.

Noi procese pentru obținerea metil-t-butil/eterului și t/amil/metil-eterului. În procesele existente se obține MTBE și TAME din fracțiile C_4 și, respectiv, C_5 cu conținut relativ redus de alchene terțiare. După reacția cu metanolul și separarea eterului corespunzător, este necesară recuperarea excesului de metanol din fracția hidrocarbonată epuizată, fază ce se poate realiza prin spălare cu glicol sau apă sau prin distilare la presiune ridicată. În noile procedee puse la punct se recuperează metanolul prin adsorbție selectivă pe rășini ce asigură capacități de reținere de 30—70% din greutate. Desorbția metanolului din rășină se face la diferențe minime de temperatură (10—30°C). Avînd în vedere durata de lucru a rășinii, pe baza rezultatelor stabilite în experimentări în stații-pilot, incluzînd schimbarea tipului de reactor și utilizarea unor catalizatori speciali, au fost evaluate reducerea consumului energetic față de procesele existente, simplificarea controlului termic al reacției și sporirea conversiei izoalchenelor la eteri.

HERWING. J., SCHLEPPINGHOFF. B. și SCHULWITZ, S., Hydroc. Process., 63, nr. 6, iun. 1984, p. 86—88.

T.S.

Calitatea combustibililor diesel. Se trec în revistă aspectele principale ale calității combustibililor diesel, mai ales cele legate de ardere corelate cu tendințele previzibile pentru procedeele de rafinare. Sînt prezentate rezultatele testării unor carburanți experimentali de o calitate ce se va obține în viitorul apropiat odată cu creșterea gradului de prelucrare a petrolului prin utilizarea produsului de blaz de la distilarea atmosferică și chiar a celui de la distilarea de vid. Principalii parametri luați în considerație sînt consumul de carburant, emisia de gaze, formarea de hidrocarburi aromatice polinucleare și aldehide, zgomotul de ardre, cocsarea orificiilor, pornirea și operabilitatea la rece. Se pare că numai tendința de cocsare și eșaparea de hidrocarburi ciclice polinucleare cresc într-o măsură apreciabilă.

GIAVAZZI, F. și TREPE, R., Riv. dei Comb., 38, nr. 3—4, mart.-apr. 1984, p. 63—78.

T.S.

Influența calității antidetonante a carburanților asupra evoluției motoarelor. În ultimii ani s-au făcut eforturi considerabile în vederea reducerii consumului de combustibili. Un interes deosebit a fost acordat acțiunilor îndreptate să sporească eficiența motorului prin modificarea camerelor de combustie și, mai general, prin creșterea raporturilor de compresie. Aceste intervenții, posibil de aplicat prin utilizarea pe scară largă a controlului electronic al combustiei, au condus la o exploatare mai bună a proprietăților antidetonante ale petrolului. În aceste condiții, limitele admise ale cifrei octanice pentru noile motoare au devenit mult mai înguste în comparație cu cele tipice motoarelor de acum cîțiva ani. Așadar, modelele actuale nu permit o descreștere a cifrei octanice a combustibilului, iar prin modificări suplimentare necesare și prin reoptimizare se pierde o parte din beneficii, îndeosebi în ceea ce privește consumul de carburanți.

BARBERA, E., CISELLI, F. și CORSO, S., Riv. dei Comb., 38, nr. 3—4, mart.-apr., 1984, p. 79—88.

T.S.

Ocurența, rezervele și condițiile de extracție ale țițeiului și gazului metan în lume. Se dă caracterizarea zonelor geologice în care se găsesc zăcămintele de țiței și de gaze naturale și se arată repartiția rezervelor acestora pe continente după cele mai recente estimări geologice. Se prezintă detaliat situația rezervelor de hidrocarburi din Europa, cu enumerarea bazinelor petroliere pe zone și țări.

SOKOLOWSKI, J., Chemik (R.P.R.), 37, nr. 6, iun. 1984, p. 164—171

G.G

APE REZIDUALE

Instalație-pilot cu nămol activat: model hidrodinamic, cinetic și dinamic. În articol se studiază o instalație-pilot cu nămol activat pentru o comunitate de 50 locuitori. Sînt examinate trei aspecte: caracterizarea hidrodinamică a reactorului și bazinului de decantare; determinarea cineticii biologice (utilizarea substratului și creșterea biomasei); elaborarea și verificarea unui model matematic pentru răspunsul dinamic al sistemului (bazat pe date hidrodinamice și cinetice), valabile pentru instalația luată în studiu.

SPECCHIA, V. și GENON, G., Ing. Chim. Ital., 20, nr. 5—6, mai.-iun. 1984, p. 31—43.

E.B.

Îndepărtarea hidrocarburilor alifatice clorurate din apele reziduale cu rășini adsorbante. Ape reziduale contaminate cu hidrocarburile alifatice clorurate (HAC) necesită un tratament preliminar înaintea introducerii lor în instalațiile de limpezire. La o mare întreprindere s-a pus problema înlocuirii, prin procedeul cel mai adecvat, a instalației de stripare cu abur, care nu mai era suficientă pentru epurarea apelor de mină, a apelor de curățire, stropire și pluviale ale instalațiilor de producere a clorurii de vinil. Aceste ape reziduale conțin diverse HAC, în special dicloretilenă, în concentrații variabile (500—3500 p.p.m.) și pot fi acide, alcaline, pot conține săruri și ulei. Conținutul lor de HAC trebuie redus la sub 1 p.p.m. Atenția trebuie îndreptată asupra găsirii unui procedeu cu un consum cît mai mic de energie. Prin introducerea rășinilor adsorbante macroreticulare pe bază de copolimer de divinil-benzen/stiren, rășini de Amberlit XAD-4 cu limite granulometrice foarte înguste, se dispune azi de adsorbanți, ale căror proprietăți promit cuplarea avantajelor energetice ale procedeelor adsorbtive cu o durată de viață mare.

DUMMER, G. și SCHMIDHAMMER, L., Chem. Ind., 107 (XXXVI), nr. 5, mai 1984, p. 294—296.

A.W.

DIVERSE

Cuplarea aparatelor de analiză la sisteme digitale. Modernizarea sistemelor de control analitic al instalațiilor industriale existente a proliferat datorită necesității sporirii eficienței instalațiilor. Cuplarea analizoarelor mai vechi, cu care au fost dotate instalațiile, la noile sisteme digitale constituie o problemă deoarece în cele mai multe cazuri aparatura de analiză a fost concepută anterior aplicării calculatoarelor de control al proceselor. În articol sînt prezentate modalitățile practice de conectare a diverselor aparate (spectrometre de masă sau de rezonanță magnetică nucleară, cromatografe de gaze, analizoare în infraroșu, etc.), tipuri de interfețe digitale, circuitele și conductoarele necesare.

THOR, M. G., Hydroc. Process., 63, nr. 6, iun. 1984, p. 56—58.

T.S.

Poziții actuale privind aspectele nutriționale ale acizilor linolenici. Acidul linolenic de tip (n-3) are multe proprietăți metabolice și chimice asemănătoare celor ale acidului linolenic de tip (n-6). Activarea la esteri CoA și esterificarea cu lipide decurg relativ independent de structura n-3 sau n-6. Ambele tipuri de acizi grași alimentari multiplu nesaturați par să pot reduce nivelul de serumcolesterină și să micșoreze unii factori de risc ai îmbolnăvirilor cardiovasculare. Totuși, prezența legăturii duble formate suplimentar în acizii grași n-3 micșorează reactivitatea acestora în condiții fiziologice cu enzima ciclooxigenază, care formează prostaglandine. De asemenea, se pare că formarea derivaților leucotrienici din 20:5n-3 este micșorată față de cei din 20:4n-6. Această reactivare scăzută a acizilor n-3 este însoțită de o capacitate mai mică de a înlătura simptomele lipsei de acizi grași esențiali în experiențe pe animale. Astfel, acizii n-6 sînt definiți ca acizi grași esențiali, care formează fiziologic eicosanoidele active. Deoarece locuitorii satelor care consumă în mod tradițional alimente marine prezintă o frecvență mai scăzută la îmbolnăviri cardiovasculare și la decese cu cauze trombotice, la ora actuală se acordă atenție echilibrului dietetic dintre acizii grași n-3 și n-6. Concepții noi despre funcția de plăcuță și lipidele alimentare la tromboza coronară, vasospasme și angină sugerează că balanța dietetică între acizii grași multiplu nesaturați n-3 și n-6 poate fi favorabilă pentru descreșterea dezvoltării îmbolnăvirilor arteriene coronare și a tromboembolismelor.

LANDS, W. E. M., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 86, nr. 5, mai 1984, p. 184—187.

A.W.

Activitatea lipoxigenazei în cereale, precum și posibilități de inhibare a enzimei. Au fost studiate diferite nutreturi individuale în privința conținutului lor de lipoxigenază. În cereale, activitatea enzimei descrește în mod predominant în următoarea ordine: orz, grîu, porumb, ovăz și secară. În cursul procesului de încolțire, activitatea lipoxigenazelor din orz crește la un nivel foarte ridicat. Cerealele neîncolțite prezintă în timpul depozitării o activitate enzimatică crescîndă (orz) sau descrescîndă (grîu). Adăugarea de acid propionic scade activitatea lipoxigenazei în cereale. Valoarea de peroxid a grăsimii adăugate în nutretul mixt nu a fost influențată de lipoxigenază. Studiul diferitelor produse secundare de la prelucrarea grîului a dat o corelație pozitivă între conținutul de proteine brute și de grăsime brută și activitatea enzimei. Tratamentul termic al probelor de cereale arată că, la temperaturi de peste 100°C, activitatea enzimei a scăzut la sub 10% din valoarea inițială. Temperaturile uzuale din timpul condiționării și peletizării nutreturilor mixte sînt suficiente pentru inhibarea aproape completă a activității enzimatice.

von CEUMERN, S., și HARTFIEL, W., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 86, nr. 5, mai 1984, p. 204—208.

A.W.

Principii de control și admitere pentru dezinfectanți, agenți de curățire și procedee de spălare. Principiile controlului de dezinfectanți au fost elaborate în urmă cu aproximativ un secol, însă abia recent perfecționarea prevederilor de detalii a dus la standardizarea și reproductibilitate mulțumitoare. Pentru toate procedeele — indiferent că este vorba de dezinfecția mîinilor, a suprafețelor, a instrumentelor sau a rufelor — sînt obligatorii testele in vitro, în care se determină agenții de inactivitate necesari și se efectuează încercări calitative cît și cantitative pe suspensii. Pentru unele domenii de utilizare individuale trebuie efectuate teste de purtători de bacterii cu cîrpe de bumbac. În experiențele principale, mortalitatea populațiilor de germeni testați este examinată în condiții cît mai apropiate de cele practice. Lucrările de cercetare și dezvoltare viitoare urmează să aibă ca obiect stabilirea eficacității virușilor, a efectului de curățire și a toxicității. Autorul recomandă ca măsură administrativă în condițiile din R.F.G., cuprinderea dezinfectantului propus în lista DGHM (Societatea Germană pentru Igienă și Microbiologie) și sesizarea Oficiului sănătății al R.F.G. de cîte ori este vorba de utilizarea substanței respective într-o campanie antiepidemică; el admite că, pentru desfacerea în alte țări, sînt valabile directive le naționale corespunzătoare.

BORNEFF, I., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 110, (57), nr. 6, 5 apr. 1984, p. 155—158.

A.W.

Index alfabetic pe autori

A

Ababi, V., *4*, p. 320
Aelenei, N., *2*, p. 128; *10*, p. 937
Agherghinei, I., *5*, p. 404
Albrecht, B., *12*, p. 1081
Albu, M., *7*, 586
Alexandrescu, C., *2*, p. 109
Anastasiu, V., *8*, p. 760
Angelescu, A., *1*, p. 49
Angheluță, A., *12*, p. 1073
Anton, I., *8*, p. 677
Apăteanu, I., *5*, p. 427
Avramescu, F., *2*, p. 123
Azzouz, A., *3*, p. 197

B

Bacaloglu, R., *3*, p. 202
Badea, L., *12*, p. 1089
Baiulescu, E. G., *11*, p. 1023
Balaban, C., *9*, p. 845
Balasanian, I., *5*, p. 434
Baliu, S., *8*, p. 738
Barbu, M., *10*, p. 896
Bartalis, M., *1*, p. 43
Bartos, A., *6*, p. 495
Bădău, E., *10*, p. 881
Băloiu, M. L., *1*, p. 49
Bărbat, A., *1*, p. 33; *2*, p. 142
Bărbulescu, E., *1*, p. 15; *2*, p. 101; *7*, p. 628
Bărbulescu, N., *1*, p. 15; *2*, p. 101; *4*, p. 293
Bejan, C., *7*, p. 609; *10*, p. 922
Bejat, I., *6*, p. 548
Beldie, C., *2*, p. 128; *10*, p. 937
Belizarie, E., *8*, p. 677
Bencovschi, E., 11, p. 973
Bicher, M., *7*, p. 609; *10*, p. 922
Bittman, S., *8*, p. 698
Bîlbă, N., *4*, p. 320
Bîlbă, D., *7*, p. 640
Boeru, A., *5*, p. 411
Bogdan, G., *3*, p. 249
Bold, A., *12*, p. 1123
Bolocan, I., *5*, p. 411
Bonciocat, N., *12*, p. 1130
Borca, S., *12*, p. 1130
Borda, M., *12*, p. 1130
Bornaz, C., *2*, p. 101
Bosnea, L., *4*, p. 342
Botez, L., *1*, p. 66
Bozeşanu, M., *12*, p. 1078
Brad, E., *1*, p. 15
Bratu A. E., *9*, p. 823
Brînzoi, V., *3*, p. 216; *5*, p. 427; *12*, p. 1108
Brumă, M., *7*, p. 581
Bujgoi, G., *8*, p. 685
Bulac, F., *10*, p. 940
Bura, M., *2*, p. 109
Buşu, G., *4*, p. 338

C

Calistru, C., *3*, p. 233; *7*, p. 613
Căluşaru, A., *4*, p. 307; *7*, p. 598
Căţuneanu, R., *7*, p. 609; *10*, p. 922
Cârstea, A., *8*, p. 729
Cecal, A., *1*, p. 68; *3*, p. 267; *5*, p. 420
Cenuşe, Z., *1*, p. 29
Chaudhuri, K., *5*, p. 400
Chelmu, L., *3*, p. 244
Chiriac, I.C., *4*, p. 359; *6*, p. 487; *7*, p. 593; *11*, p. 1044
Cimpu, V., *6*, p. 503
Ciobanu, D., *1*, p. 68; *3*, p. 267; *5*, p. 420; *11*, p. 1007
Ciopec, M., *4*, p. 353
Ciucanu, I., *11*, p. 1036
Ciucă, G., *3*, p. 244
Ciureanu, N., *7*, p. 606
Cociaşu, A. C., *5*, p. 389; *8*, p. 677
Comănescu, E., 5, p 427
Constantinescu, I., *5*, p. 456; *6*, p. 543
Constantinescu, S., *1*, p. 49
Corciovei, M., *8*, p. 698
Cordoş, E., *4*, p. 346; *6*, p. 531
Corobea, M., *8*, p. 677.
Crăciun, C., *3*, p. 244
Creţu, S., *11*, p. 1012
Crişan, V., *2*, p. 172
Cruceanu, M., *4*, p. 360; *12*, p. 1123
Cuciureanu, R., *3*, p. 266
Cuiban, F., *5*, p. 411; *7*, p. 586; *11*, p. 973
Culic, V. C., *1*, p. 15; *7*, p. 595
Curcăneanu, S., *8*, p. 718
Cutcutache, A., *12*, p. 1092
Cutuca, C., *9*, p. 862
Cuza, O., *2*, p. 101

D

Danciu, E., *9*, p. 795
Danciu, T., *9*, p. 795
Daragiu, E., *10*, p. 891
David, V., *10*, p. 910
Dăneţ, F. A., *6*, p. 526
Dănilă, C., *5*, p. 450
Deixner, G., *2*, p. 148; *4*, p. 350; *7*, p. 625
Dihoiu, N., *2*, p. 172
Dimitriu, R., *7*, p. 586; *11*, p. 973
Dinculescu, M., *7*, p. 609; *10*, p. 922
Dinu, Gh., *8*, p. 669
Doboş, C., *5*, p. 427
Dobre, T., *9*, p. 804, p. 867
Dobrescu, V., *9*, p. 833
Dobrinescu, D., *11*, p. 1018
Dogaru, V., *10*, p. 891
Dorneanu, M., *4*, p. 357
Dorneanu, V., *3*, p. 266; *4*, p. 357
Drăghici, G., *4*, p. 353
Dumitrescu, E., *8*, p. 750
Dumitrescu, N., *5*, p. 440
Dumitrescu, P., *2*, p. 158
Dumitrescu, V., *5*, p. 440
Dumitriu, E., *3*, p. 197; 10, p. 906;

E

Enculescu, I., *2*, p. 148; *7*, p. 625

F

Fathi, M., *5*, p. 434
Făgărăşan, E., *4*, p. 362
Făgărăşan, M., *4*, p. 362
Fieroiu, V., *8*, p. 698
Filipescu, M., *9*, p. 854
Floarea, O., *9*, p. 804, 867
Florea, J., *6*, p. 543
Florescu, H., *5*, p. 411
Fodor, A., *4*, p. 346; *6*, p. 531
Fodor, L., *8*, p. 733
Fontanella, G., *11*, p. 981
Frîncu, N., *1*, p. 39
Frunză L., *2*, p. 123

G

Gabor, L., *9*, p. 851
Gânju, D., *4*, p. 316
Geană, D., *3*, p. 226; 10, p. 915
Georgescu, E., *8*, p. 727
Georgescu, M., *12*, p. 1072
Gheorghe, P., *2*, p. 105
Gheorghiu, C., *12*, p. 1085
Gherasim, G., *1*, p. 24; *3*, p. 212; *4*, p. 298; *5*, p. 404: *6*, p. 487; *7*, p. 581
Ghica, M., *1*, p. 15
Giurgiu, D., *12*, p. 1073
Gluck, P., *8*, p. 718
Goidea, D., *8*, p. 694, p. 738
Gordu a, V., *10*, p. 888
Grigore, P., *4*, p. 338
Grigorescu, M., *1*, p. 151
Grigoriu, I., *2*, p. 148; *3*, p. 233; *4*, p. 350; *7*, p. 625
Gropşian, Z., *9*, p. 851
Gupta, A., *5*, p. 424
Gupta, C. K., *5*, p. 424
Guran, C., *12*, p. 1085

H

Hagiu, C., *3*, p. 233
Hajdu, C., *6*, p. 543
Hamciuc, V., *12*, p. 1073
Harles, L., *1*, p. 15
Henning-Schlosser, L., *6*, p. 507; *10*, p. 901
Herdan, J., *12*, p. 1138
Hodişan, T., *5*, p. 458
Hopîrtean, E., *10*, p. 945
Horoba, E., *7*, p. 591; *11*, p. 985

I

Idiţoiu, C., *2*, p. 109
Ilie, D. S., *12*, p. 1114
Ionescu, C., *5*, p. 400
Ionescu, D., *5*, p. 395
Ionescu, F., *3*, p. 268
Ionescu, M., *1*, p. 49; *8*, p. 673, p. 723
Ionescu, I.N., *12*, p. 1078
Ioniţă, G., *6*, p. 498
Iordache, G., *8*, p. 738
Iordache, O., *9*, p. 864
Iosif, I., *12*,, p 1078
Iovi, A., *1*, p. 39
Iovu, M., *1*, p. 9; *2*, p. 117; *10*, p. 881
Isaic, A., *11*, p. 1012
Isbăşoiu, Ş., *8*, p. 677
Ivanov, L., *12*, p. 1130
Ivănuş, G., *8*, p. 677
Ioqal, M., *2*, p. 117

J

Jeleriu, S., *1*, p. 59; *3*, p. 260
Jinescu, G., *9*, p. 781; 845; 864
Jinescu, V. V., *9*, p. 858
Jitaru, I., *6*, p. 503
Juhasz, A., *11*, p. 992
Juncu, G., *7*, p. 606

K

Kalmuţchi, G., *1*, p. 52; *2*, p. 167; *12*, p. 1138
Kaphaph, Al. B., *2*, p. 117
Kekedy-Nagy, L., *4*, p. 346; *6*, p. 531; *12*, p. 1137
Kormos, F., *12*, p. 1137
Kyziol, B. J., *11*, p. 988

L

Lányi, S., *6*, p. 543
Laudoniu, D., *8*, p. 688
Leca, A., *3*, p. 221
Leca, M., *3*, p. 221
Leonte, C., *7*, p. 613
Liteanu, C., *5*, p. 458; *6*, p. 539; *10*, p. 930
Liţă, M., *9*, p. 857
Luca, C., *6*, p. 526; *11*, p. 1040
Lucaci, I., *5*, p. 444
Lungu, E. *3*, p. 202

M

Mancaş, G. D., *7*, p. 637
Mandric, G., *6*, p. 487; *7*, p. 581
Manea, G., *11*, p. 1001
Manolescu, M., *1*, p. 49
Manoliu, C., *10*, p. 940; *11*, p. 1027
Mara, D., *3*, p. 216
Marc, M., *10*, p. 930
Marcu, G., *8*, p. 743
Marinescu, G., *1*, p. 9
Mártoni, L., *1*, p. 39; *5*, p. 447
Matache, S., *2*, p. 132; *4*, p. 324; *6*, p. 515; *8*, p. 723
Mateescu, C.,*1* p. 39
Mateescu, D. C., *10*, p. 933; *12*, p. 1108
Mateescu, G.A., *6*, p. 510; *10*, p. 933; *12*, p. 1108
Maurer, E., *12*, p. 1081
Maurer, M., *6*, p. 507
Mănăilă, R., *2*, p. 123
Mănoiu, M., *7*, p. 616
Mărgineanu, F., *1*, p. 59; *3*, p. 260
Mărunţoiu, C., *6*, p. 539

Mihai, T., *10*, p. 926; *12*, p. 1104
Mihail, R., *9*, p. 854
Mircea, D., *11*, p. 1023
Moga, D., *3*, p. 249
Moga-Gheorghe, S., *1*, p. 15; *2*, p. 101
Mokhallalati, O.A., *11*, p. 1040
Momanu, V., *8*, p. 723
Moraru, E., *5*, p. 458
Moraru, A., *3*, p. 202
Moşescu, N., *1*, p. 52; *2*, p. 167
Muntean, I., *1*, p. 52; *2*, p. 167
Muntean, O., *9*, p. 817, p. 823

N

Nacu, A., *7*, p. 640
Nan, F., *10*, p. 901
Naum, N., *3*, p. 197; *4*, p. 316
Negelschi, L., *5*, p. 437
Negru, O., *1*, p. 43
Nemţoi, G., *2*, p. 128; *10*, p. 937
Niac, G., *5*, p. 415
Nica, A., *11*, p. 1018
Nicoară, A., *6*, p. 519
Nicolae, A., *4*, p. 293
Nicolescu, A., *12*, p. 1114
Nicolescu, V. I., *2*, p. 123
Nicolau, V. D., *3*, p. 239
Nicu, V., *7*, p. 620
Niculescu, E., *10*, p. 888
Niculescu-Mizil, E., *4*, p. 332; *10*, p. 877
Nimară, A., *1*, p. 39; *5*, p. 447
Nistor, C., *7*, p. 591
Nuţescu, R., *12*, p. 1127

O

Oniga, V., *5*, p. 450
Oniscu, C., *7*, p. 591; *11*, p. 985
Onu, A., *2*, p. 128; *10*, p. 937
Onu, P., *4*, p. 316
Oprea, S., *3*, p. 197; *10*, p. 906;
Oprescu, D., *7*, p. 634; *11*, p. 1032
Oprescu, M., *7*, p. 634; *11*, p. 1032

P

Pamfil, V., *1*, p. 56; 2, p. 152
Pappia, A., *5*, p. 389
Paven, H., *9*, p. 833
Pătraşcu, M., *8*, p. 718
Pătroescu, C., *4*, p. 338
Pecincu, S., *3*, p. 212; *6*, p. 487; *7*, p. 581
Petcu, M., *1*, p. 15
Petrescu, S., *7*, p. 613
Petrovici, T., *5*, p. 456; *6*, p. 543
Pielichowski, J., *11*, p. 988
Piscureanu, A., *12*, p. 1081
Pincovschi, E., *3*, p. 226
Pintea, O., *4*, p. 353
Pîrlea, G., *2*, p. 139
Pîrvulescu, V., *11*, p. 995
Ponoran, I., *1*, p. 66; *3*, p. 207; *6*, p. 498
Pop, A., *2*, p. 123
Pop, E., *7*, p. 616
Pop, G., *5*, p. 389; *12*, p 1078
Pop, I., *2*, p. 172
Popa, A., *12*, p. 1123
Popa, M., *10*, p. 937 1119
Popa, O., *8*, p. 758
Popescu, A., *6*, p. 531
Popescu, G., *11*, p. 981
Popescu, O., *1*, p. 52
Popescu, R., *1*, p. 52; *2*, p. 167
Popoiu, S., *7*, p. 616
Popovici, A., *12*, p. 1130
Popovici, E., *4*, p. 360; *12*, p. 1123
Popovici, I., *3*, p. 266; *4*, p. 357
Popovici, N., *8*, p. 763
Possa, G., *7*, p. 616
Prăvariu, V., *3*, p. 254; *5*, p. 450
Prejmereanu, I., *5*, p. 407; *7*, p. 595; *10*, p. 896
Princ, E., *1*, p. 39

R

Radovici, O., *7*, p. 628
Raşeev, D., *4*,p. 353
Răcaru, G., *6*, p. 487; *7*, p. 581
Răchiţeanu, G., *11*, p. 1012
Răileanu, M., *12*, p. 1119
Renert, M. *9*, p. 862
Robescu, D., *5*, p. 456; *6*, p. 543
Roman, E., *7*, p. 628
Rus, A., *11*, p. 1032
Russu, A., *7*, p. 616
Rusu, M., *4*, p. 360
Rusu, I. G., *4*, p. 360

S

Sava, M., *6*, p. 487; *7*, p. 581
Saxena, S. R., *5*, p. 424
Sălcianu, E., *3*, p. 226
Sălcudeanu, G., *6*, p. 507; *7*, p. 632
Sărăchie, V., *6*, p. 526
Săvulescu, A., *2*, p. 105
Sârbu, C., *6*, p. 539; *8*, p. 729
Sârghie, I., *6*, p. 535; *10*, p. 937
Sburlea, G., *12*, p. 1104
Schwartz, R., *11*, p. 992
Sebe, I., *5*, p. 395; *6*, p. 495
Simion, C., *10*, p. 937
Siminiceanu, I., *5*, p. 437
Sîntămărian, A., *1*, p. 15
Sîrghie, E., *6*, p. 535
Smigelschi, O., *9*, p. 790
Soare, G., *9*, p. 790
Spiratos, M., *4*, p. 305
Staicu, I., *8*, p. 723
Stan, M., *3*, p. 266
Stancu, Z., *8*, p. 677
Stănescu, L., *10*, p. 888
Sternberg, S, *3*, p. 216; *5*, p 427; *6*, p. 510; *12*, p. 1108
Stoenescu, F., *8*, p. 710
Soica, L., *7*, p. 609; *10*, p. 922
Stoica, R., *12*, p. 1081
Stoicoviciu, S., *5*, p. 444
Străjescu, M., *1*, p. 59; *3*, p. 260
Strătulă, C., *10*, p. 926; *12*, p. 1104
Strusievici, C., *5*, p. 444
Suciu, C. G., *6*, p. 519
Surpăţeanu, G., *11*, p. 985
Sutiman, D., *5*, p. 434
Sutiman, L., *5*, p. 434
Szabo, A., *11*, p. 995
Székely, G., *1*, p. 43
Szép, A., *7*, p. 613

Ş

Şerban, O, *2*, p. 123
Şerban, S., *8*, p. 683
Ştefănescu, A., *2*, p. 148; *4*, p. 350; *7*, p. 625
Ştefănigă, E, *10*, p. 945

T

Tărăbic, M., *6*, p. 526
Tivadar, D., *10*, p. 901
Todor, N. D., *12*, p. 1127
Tomescu, M., *11*, p. 1012
Tudose, Z. R., *7*, p. 620; *9*, p. 810
Tudosescu, V., *1*, p. 15
Tudusciuc, G., *10*, p. 891

U

Ungureanu, S., *12*, p. 1097
Urdea, V., *1*, p. 39

V

Vancea, M., *3*, p. 202
Vasilescu, P., *3*, p. 239
Vasiliu, R, *7*, p. 606
Veliche, V., *7*, p. 591
Velniceriu, A., *2*, p. 148; *4*, p. 350; *7*, p. 625
Vereştoy, A., *6*, p. 543
Vicol, M., *1*, p. 59; *3*, p. 260
Vincze, M., *1*, p. 43; *12*, p. 1081
Viţan, S., *11*, p. 1032
Vîlcu, R., *1*, p. 29; *10*, p. 891
Vîrtej, G., *8*, p. 755
Vîrtosu, D., *11*, p. 1040
Vlădea, R., *11*, p. 1032
Voiculescu, N., *4*, p. 305
Volanschi, C., *4*, p. 307; *7*, p. 598
Volintiru, T., *8*, p. 703
Volosnic, M., *1*, p. 59; *3*, p. 260

W

Wagner, L., *10*, p. 888

Y

Yousef, K., *10*, p. 906

Z

Zaharia, A., *6*, p. 503
Zăinescu, C., *9*, p. 810
Zăvoianu, D., *2*, p. 101
Zdrafcu, M., *6*, p. 503
Zîrnă, I., *8*, p. 738
Zugrăvescu, I., *1*, p. 24; *3*, p. 212; *4*, p. 298, p. 404
Zugrăvescu, P., *10*, p. 940; *11*, p. 1023

Index alfabetic pe subiecte

A

Absorbţie atomică, determinare prin ~ a mercurului *6*, 526
Absorbţie, proces de ~, modelarea transferului de masă *10*, 817, 823
Acetat de hexil, preparare. Brevet R.S.R. *10*, 944
N-Acetilderivat, sinteză şi proprietăţi *4*, 293
Acid ascorbic, procedeu de purificare. Brevet R.S.R. *2*, 116
Acid clorhidric, procedeu de sinteză *11*, 1001
Acid 4,4'-diamino-stilben-2,2'-disulfonici derivaţi ca albitori optici *10*, 895
Acid ditiopropionic, complecşii săi metalici *5*, 424
Acid fosforic ca aditiv în acumulatoare de plumb *10*, 926
Acid fosforic, concentrare prin distilare azeotropă *10*, 923
Acid fumaric, sinteză *3*, 212
Acid metanilic, oxidare anodică *3*, 216
Acid ortanilic, oxidare anodică *3*, 216
Acizi fenoxi-butilici, esterificare cu alcool etilic *7*, 591
Acrilici, copolimeri ~ în emulsie (MEDACRIL) *7*, 632
Acrilimidici, derivaţi ~ ca agenţi de epurare a apei *10*, 901
Activitate biologică, produse cu ~ pe bază de 1,1'-oxibis-(2-clor-4N-α -furoil-amidă-R)-benzen. Brevet R.S.R. *3*, 238
Activitate superficială, produse cu ~ obţinute prin condensarea formaldehidei *3*, 207
Activitate termodinamică în sistemele benzen-alcooli butilici 1, 29
Acumulator de plumb, coroziunea plumbului în acid fosforic *10*, 926
Acumulator de plumb, randamente *5*, 427; 6, 510
Aditiv antioxidant pentru uleiuri lubrifiante şi de motor. Brevet R.S.R. *10*, 944.
Aditiv detergent dispersant antirugină pentru uleiuri de motor. Brevet R.S.R *11*, 1022
Aditivi pentru produse petroliere *8*, 738
Adsorbant SONDAFIN pentru produse fenolice *2*, 139
Adsorbţie, determinare izotermală *5*, 415
Adsorbţie pe zeoliţi sintetici *4*, 316, 320
Adsorbţie, vezi şi: Cromatografie
Aeratoare pentru staţiile de epurare a apelor reziduale *6*, 543
Agenţi activi de suprafaţă, vezi: Superficial active, produse ~
Albitori optici stilbentriazinici *5*, 407; *7*, 595; *10*, 896
Alcalino-pămîntoase, metale ~, analize prin metode termice *12*, 1127
Alchilaminoetilenesteri — produse cu proprietăţi superficial active *3*, 207
Alchilarea fenolului, valorificarea subproduselor rezultate *6*, 498
Alchilarea toluenului pe zeoliţi sintetici *10*, 906
Alchiliden-bis-fenoli, derivaţii lor bis-eter-triazolici, sinteze *2*, 101
Alchil-xantogenaţi, reacţii *12*, p 1138
Alcool etilic ca agent de esterificare a acizilor fenoxi-butilici *7*, 591
Alcooli butilici în amestecuri cu benzen, coeficient de activiitate a sistemului *1*, 29
N-(4'-n-Alcoxibenziliden)4-n-alchilaniline, sinteze *3*, 202
Aldehide alifatice nesaturate, preparare. Brevet R.S.R. *2*, 100
Algoritm MORGAN pentru reprezentarea formulelor de structură *4*, 307

Algoritmi, vezi şi: Limbaj, Modelare matematică
Aliaje magnetice, determinarea nichelului în ~ *7*, 640
Alumina bayerit din aluminat de sodiu *7*, 616
Aluminiu, compuşi intermetalici cu ~, analiză structurală *2*, 172
Aluminiu, determinare spectrofotometrică *6*, 535
Aluminiu, recuperare din catalizatori uzaţi. Brevet R.S.R. *11*, 1011
Alumosilicaţi, vezi: Zeoliţi
Amestec multicomponent, modelarea proceselor de laminare adiabatică *9*, 795
Amide, sinteze din tiourei aromatice şi acizi carboxilici *11*, 1044
5-Aminobenzimidazol-2-onă, derivaţii săi folosiţi ca pigmenţi *10*, 888
Aminic, catalizator ~ pentru determinări cantitative *7*, 634
Aminoacetaliride, sinteze *2*, 117
Aminoalcooli, sinteze *4*, 293
Amoniac, salifierea cu ~ a soluţiilor tehnologice *7*, 613
Amoniac, reactoare pentru oxidare catalitică *3*, 233
Amoniu, săruri cuaternare de ~, analiză cromatografică *1*, 66
Amonoliza ca metodă de obţinere a 2-cian-4-nitroanilinei *2*, 105
Analiza apelor subterane *4*, 338
Analiza ciclică a uleiurilor minerale *2*, 167
Analiza elementară a N-(4'-n-alcoxibenziliden)-4-n-alchilanilinelor *3*, 202
Analiza de fază a îngrăşămintelor complexe cu microelemente *1*, 39
Analiza sensibilităţii inverse a reactorului chimic *12*, 1097
Analiza sistemelor tehnologice în condiţii de incertitudine *12*, 1089
Analiza structurii suprafeţelor, metodologie *2*, 158
Analiza termodiferenţială a îngrăşămintelor complexe *1*, 39
Analiză, metode de ~, vezi: Absorbţie atomică, Calorimetrie, Conductometrie, Cromatografie, Derivatografie, Difractoscopie, Electronomicroscopie, Fotometrie, *p*H-metrie, Potenţiometrie, Radiotermoluminiscenţă, Roentgenografie, Spectrometrie, Termogravimetrie, Turbimetrie etc.
Analize, considerente asupra probelor *11*, 1023
Anesteziee, *2*, 117; *7*, 581
Anhidridă ftalică, analiză cromatografică *3*, 244
Anhidride de acizi aromatici, sinteze *7*, 593
Anozi sinterizaţi pe bază de oxizi de titan *7*, 606
Anticonvulsivanţi *7*, 581
Antitumorali *7*, 581
Anvelope radiale, compoziţii de cauciuc pentru ~. Brevet R.S.R. *2*, 151
Ape reziduale, recuperarea fenolului din ~ *12*, 1100
Ape reziduale, recuperarea zincului din ~. Brevet RSR *10*, 922
Ape reziduale, vezi şi: Epurarea apelor reziduale
Argint, separare cromatografică pe site moleculare *12*, 1123
Aromatice, anhidride ~, sinteze şi reacţii *7*, 593
Aromatice, hidrocarburi ~ C_8, obţinere din materii prime petroliere, Brevet R.S.R. *3*, 201
Aromatice, hidrocarburi ~, reacţii catalitice pe zeoliţi sintetici *3*, 197; *10*, 906
Arseniuri de galiu, utilizări şi perspective *8*, 688
Automată, prelucrare ~ a datelor în industria chimică *4*, 332
Automatizarea complexă în industria chimică *4*, 332
Automatizarea industriei chimice în România *10*, 877
Azonaftolici, pigmenţi ~ *5*, 359; *6*, 495
Azot molecular, fixarea reductivă *1*, 59; *3*, 260
Azotat de calciu, îngrăşăminte pe bază de ~. Brevet R.S.R. *3*, 269
Azotaţi, controlul poluării cu ~ prin analiză potenţiometrică *10*, 938

B

BAND, metodă de cercetare a reducerii bioxidului de sulf *3*, 226
Benzen în amestecuri cu alcooli butilici, coeficienţi de activitate a sistemelor *1*, 29
Benzen din materii prime petroliere. Brevet R.S.R. *3*, 201
Benziloxifenil-benzil-sulfuri, sinteze şi proprietăţi *10*, 881
Benzimidazoli, sinteze *4*, 359
Biologic activi, compuşi ~ pe bază de 1,1'-oxibis-(2-clor-4N-α-furoilamida R)-benzen Brevet R.S.R. *3*, 238
Bioxid de carbon, determinare în celule tip „trapă de aer" *11*, 1040
Bioxid de sulf, reducere cu hidrogen *3*, 226
N,N'-Bis(aminoacetil)-o-fenilendiamine, sinteze *2*, 117
1,2-Bis(3-carboxiacriloil)-hidrazină, structură şi reacţii *1*, 24; *4*, 298; *5*, 404
4,4'-Bis(cloracetil)-bifenil, policondensare cu bisfenoli *1*, *9*
Bis-eteri triazolici, derivaţi ~ ai alchiliden-bis-fenolilor, sinteze *2*, 101
Bis-fenoli, policondensare cu 4,4'-bis(cloracetil)-bifenil *1*, *9*
Bis-triazolici, derivaţi ~ ai acidului DAS ca albitori optici *10*, 896
Bn-or-progesteronă, sinteză *11*, 992
Borul în ape subterane, determinare cu stenacil Roza G *4*, 338
Butadien-stiren inhibitor de polimerizare pentru ~, Brevet R.S.R. *3*, 225
Butenele ca agenţi de alchilare a fenolului *6*, 498

C

Cadmiu, extracţie cu ulei de tall şi piridină *1*, 68
Cadmiu, separare cromatografică pe site moleculare *12*, 1123
Calciu, determinare prin absorbţie atomică *11*, 1027
Calciu, determinare spectrofotometrică *11*, 1027
Calculatoare electrice folosite în prelucrarea formulelor structurale, *4*, 307.
Calculatoare electronice folosite în prelucrarea semnalului fotodetector *4*, 346
Calculatoare electronice, utilizate în tehnologii chimice *4*, 332
Calculatoare electronice, vezi şi: Limbaj, Modelare matematică, Statistică matematică
Calorimetria aplicată în cercetarea reacţiilor dintre iodură de metil şi trietanolamină *2*, 128
Carbazolul şi derivaţii săi, reacţii de iodurare *11*, 988
Carbicol, sterilizare radiochimică *10*, 891
Carbonaţi de metale alcalino-pământoase, analize termice *12*, 1127
Catalitică, acţiune ~ cercetată prin radiotermoluminiscenţă *12*, 1114
Catalizator aminic, aplicaţii în fabricarea poliuretanilor *7*, 634; *11*, 1032
Catalizator pe bază de aluminiu, purificarea sa *7*, 616
Catalizator pe bază de cupru, determinarea suprafeţei specifice *5*, 444
Catalizator pe bază de vanadiu în procesul de oxidare a bioxidului de sulf *5*, 434
Catalizator Pt-Rh în procesul de oxidare a amoniacului *3*, 233
Catalizatori polimerici bifuncţionali în fabricarea fenolului *2*, 109
Catalizatori uzaţi, extragerea nichelului şi aluminiului din ~ Brevet R.S.R. *11*, 1011
Catalizatori pentru prelucrarea ţiţeiului *8*, 694
Catalizatori silicofosfatici în prepararea izoprenului *2*, 123
Catalizatori zeolitici în conversia metanului *12*, 1074
Catalizatori zeolitici utilizaţi în alchilarea toluenului *10*, 906
Catalizatori zeolitici utilizaţi în disproporţionarea toluenului *3*, 197
Cationiţi sintetici neutralizaţi cu cationi- catalizatori în fabricarea fenolului *2*, 109
Cauciuc, cercetări şi realizări în România *8*, 698, 703
Cauciuc, compoziţii de ~ pentru anvelope radiale. Brevet R.S.R. *2*, 151
Cauciucuri sintetice, vezi şi: Elastomeri
Cărămizi refractare, poluarea mediului în urma procesului de fabricare *3*, 249
Cărbuni, gazeificarea şi valorificarea gazului de sinteză *5*, 389
Cercetarea chimică în România *1*, *5*, *8*, 673, 683, 685, 694, 698, 703, 710, 718, 723, 727, 729
Cercetări chimice, aplicarea metodei experimentului factorial *9*, 845
Chimizarea ţiţeiului, catalizatori pentru ~ *8*, 694
2-Cian-4-nitroanilină, prepararea prin amonoliză *2*, 105
Clasificarea echipamentului de distilare-rectificare *4*, 324
Clasificarea tehnologiilor neconvenţionale *2*, 148
Cloruri alcaline, anozi pentru electroliza lor *7*, 607
Cloruri de trialchilacetat de alchilamoniu, analiză cromatografică *1*, 66
Cobalt, extracţie cu ulei de tall şi piridină *1*, 66
Cobalt, sarea de ~ a acidului 2-etilenhexanoic ca accelerator *8*, 682
Cobalt, separare cromatografică pe site moleculare *12*, 1123
Coeficient de transfer al oxigenului din aer în apă *5*, 456
Coeficient de activitate, calcule prin ecuaţia UNIFAC *1*, 29
Coloane de fracţionare cu talere *9*, 804; *10*, 919
Coloane, vezi şi: Instalaţii
Coloidale, particule ~ în ferofluide *9*, 851
Coloidale, sisteme ~ de hidrocarburi aditivate *11*, 981
Colorantul Stenacril Rosa G, ca reactiv pentru determinarea borului *4*, 338
Coloranţi azoici, sinteze *10*, 888
Coloranţi cationici, vopsirea cu ~ a fibrelor poliacrilonitrilice, Brevet R.S.R. *7*, 631
Coloranţi — intermediarul 2-cian-4-nitroanilină *2*, 105
Coloranţi, realizări în România *8*, 750
Coloranţi textili pe bază de agenţi compuşi maleinimidici *7*, 581
Coloranţi, vezi şi: Pigmenţi
Compozite polimerice, peranetri realogici *9*, 833
Complecsoni, vezi: Reactivi
Conductometria în cercetarea compuşilor organometalici *5*, 424, 440
Conversia etanului, cinetica procesului *11*, 973
Conversia metanului pe catalizatori zeolitici *12*, 1078
Conversia oxidului de carbon, studii asupra catalizatorilor *11*, 995
Conversia propanului, cinetica procesului *11*, 973
Coroziune, combaterea procesului, vezi: Inhibitori de coroziune
Coroziunea oţelului în mediu acid *4*, 353; *7*, 628
Coroziunea plumbului în mediu acid *10*, 926; *12*, 1108
Cosmetice, realizări în România *8*, 750
Cristale lichide, sinteză şi caracteristici *3*, 202
Cromatografie, analiza anhidridei ftalice *3*, 244
Cromatografie, analiza cisteinei *7*, 581
Cromatografie, analiza clorurilor de trialchilacetat de alchilamoniu *1*,6 6
Cromatografie, analiza esterilor fosforici etoxilaţi *1*, 49
Cromatografie, analiza pesticidelor organo-fosforice *6*, 539
Cromatografie, analiza produselor de condensare a formaldehidei *3*, 207
Cromatografie, analiza uleiurilor minerale *1*, 52
Cromatografie, analiza vitaminei E *7*, 634
Cromatografie, aparatură pentru ~ *11*, 1036
Cromatografie, determinarea suprafeţei specifice a cuprului din catalizator *5*, 444
Cromatografie, separarea aminoacizilor *5*, 458
Cromatografie, separarea componenţilor acidului fosforic *10*, 293
Cromatografie, separarea compuşilor fenotiazinici şi fenotiazonici *12*, 1119

Cromatografie, separarea unor indicatori organici şi ionici anorganici pe site moleculare NaX *12*, 1119
Cromatografie, epararea pesticidelor organofosforice *6*, 539
Cromatografie, separarea trimetilolpropanului *10*, 930
Cromatografie, separarea trifluorperazinei *4*, 362
CUMEN, procedeu de fabricare a fenolului *2*, 109
Cupru, catalizator pe bază de ~ *5*, 440
Cupru, extracţie cu ulei de tall şi piridină *1*, 68; *3*, 267; *5*, 420; *11*, 1007
Cupru, separare cromatografică pe site moleculare *12*, 1119
Cuptoare de piroliză a amestecurilor etan-propan *5*, 411
Cuptoare tubulare, modelarea camerelor *6*, 519

D

Date, prelucrare automată *4*, 338
Date, prelucrare în cadrul unui sistem de simulare *12*, 1092
Dermatografie, analiza N-(4'-n-alcoxibenziliden)-4-n-alchilanilinelor *3*, 202
Detergenţi, produse superficial active pentru ~ *3*, 207;
Detergenţi, realizări în România *8*, 750
Determinare, metode de ~, vezi: Absorbţia atomică, Calorimetrie, Conductometrie, Cromatografie, Derivatografie, Difractoscopie, Electronomicroscopie, Fotometrie, *p*H-metrie, Potenţiometrie, Radiotermoluminiscenţă, Roentgenografie, Spectrometrie, Termogravimetrie, Turbimetrie etc.
Determinarea compoziţiei structurale de grup a uleiurilor minerale *2*, 167
Dezagregarea sub presiune a silicei *10*, 933
Difractometrie, analiza catalizatorilor silicofosfatici *2*, 123
Difractometrie, analiza compuşilor intermetalici $GdNi_xAl_{17}$-x *2*, 172
Diantipirildiperazina, preparare. Brevet R.S.R. *10*, 936
Difractometrie, analiza schimbătorilor de ioni *4*, 316
Dimensionale, caracteristici ~ ale coloizilor de ferofluide *9*, 851
Distilare, instalaţii de ~ *4*, 324; *6*, 515
Distilare, modelarea transferului de masă 9, 817 823
Distilarea azeotropă a acidului fosforic *10*, 923
Distilarea fracţionată a benzinelor de piroliză. Brevet R.S.R. *2*, 100
Divinilbenzen, procedee de fabricare. Brevete R.S.R. *8*, 708, 767
DUOLITA A 101D — schimbător de ioni folosit la separarea fosfaţilor condensaţi *10*, 915

E

Ecuaţia UNIFAC pentru calculul coeficienţilor de activitate *1*, 29
Ecuaţii pentru calculul flanşelor *1*, 56; *2*, 152
Ecuaţii teoretice şi empirice pentru presiuni de saturaţie *9*, 854
Elastomeri, cercetări şi realizări în România *8*, 698, 703
Elastomeri butadienstirenici, inhibitori de polimerizare pentru ~ Brevet R.S.R. *3*, 232
Elastomeri nitrilici, inhibitori de polimerizare pentru ~ Brevet R.S.R. *3*, 232
Electrochimică, oxidare ~ a acizilor ortanilic şi metanilic *3*, 216
Electrochimici, senzori ~ fără metale nobile *12*, 1137
Electrod-membrană lichid nitrat — selectiv *10*, 938
Electrod-sumă pentru determinarea concentraţiei ionilor liberi *12*, 1130
Electroliza clorurilor alcaline, anozi pentru ~ *7*, 606
Electrolizor pentru oxidarea manganatului de potasiu la permanganat. Brevet R.S.R. *10*, 922
Electronică, prelucrare a datelor ~ *4*, 338; *12*, 1092
Electronomicroscopie, metodă de determinare a maselor moleculare a poliacrilamidelor ~ *6*, 507
Electrozi din bioxid de titan sinterizat *7*, 606
Electrozi de platină pentru oxidare anodică *3*, 216
Emulsii de copolimeri acrilici 7, 632
Energie critică, calcul şi exemplificări *9*, 858
Epurarea apelor reziduale, instalaţii *6*, 543
Epurarea apelor reziduale cu produse MEDASOL *10*, 901
Epurarea apelor reziduale sulfatice, recuperarea fenolului *12*, 1104
Esteri fosforici etoxilaţi, analiză cromatografică *1*, 49
Esterificarea acizilor fenoxi-butirici cu alcool etilic *7*, 591
Etan, piroliză pentru conversii ridicate *11*, 1044
Etan în sisteme cu propan, piroliză *5*, 411; *7*, 586
Eter-tioeteri, sinteze şi reacţii *10*, 881
Evaporare multiplă, instalaţii *3*, 239
Evaporatoare, calculul instalaţiei *4*, 324
Evaporatoare, transfer de căldură în fierbere nucleată *9*, 790
Experimentul factorial în ingineria chimică *9*, 845
Extracţia metalelor cu ulei de tall şi piridină *1*, 68; *3*, 267; *11*, 1007
Extracţia ţiţeiului, produse sulfonate pentru ~ Brevet R.S.R. *11*, 980

F

Farmaceutice, produse ~ sterilizarea lor radiochimică *10*, 891
Farmaceutice, produse ~ vezi şi: Medicamente
o-Fenilendiamină, condensare cu acizi, *4*, 359
Fenol, alchilare cu butenă *6*, 498
Fenol, fabricare prin procedeul CUMEN *2*, 109
Fenol, recuperare din ape reziduale sulfatice *12*, 1104
Fenolici, compuşi ~, adsorbţia din soluţii apoase *2*, 139
Fenotiazinici, derivaţi ~, complecşi cu paladiu *6*, 503
Fenotiazinici, derivaţi ~, separare cromatografică *12*, 1119
Ferofluide, particule coloidale în ~, *9*, 851
Fibre chimice, cercetări şi realizări în Romînia *8*, 723
Fibre naturale şi sintetice, albitori optici pentru ~ *5*, 407; *7*, 555; *10*, 896
Fibre poliacrilonitrilice, procedeu de vopsire. Brevet R.S.R. *7*, 631
Fier, extragere cu ulei de tall şi piridină *1*, 68
Fier, separare cromatografică pe site moleculare *12*, 1123
Fierbătoare, calcule tehnologice *4*, 324
Fierbere nucleată, transfer de căldură *9*, 790
Filme metalice şi semiconductoare pentru suporturi dielectrice *8*, 643
Flanşe, calcule tehnologice *1*, 56; *2*, 152
Floculanţi MEDASOL pentru tratarea apelor reziduale *10*, 901
Formaldehida ca intermediar pentru produse superficial active *3*, 707
Formule structurale exprimate matricial *4*, 307
Fosfaţi condensaţi, separare prin schimb ionic *10*, 915
Fosfor, compuşi organici cu ~, analiză cromatografică *6*, 539
Fotografici, agenţi ~ pe bază de compuşi maleinimidici *7*, 581
Fotometrie, determinări pe baza fotodetectorului cu flacără *6*, 531
Fotometrie de flacără aplicată pentru prelucrarea semnalului de fotodetector *4*, 346
Fotosensibile, materiale ~, cercetări şi realizări în România *8*, 793
Fracţionare, coloane de ~ cu talere *10*, 919

G

Gadoliniu în compuşi intermetalici, analize structurale *2*, 172
Galiu, arseniuri de ~, utilizări şi perspective *8*, 688
Gaz metan, chimizare *5*, 389; *8*, 683
Granulare cu uscare în strat fluidizat. Brevet R.S.R. *7*, 650
Gravimetrică, analiză ~ a catalizatorului NIAX A 1 7, 634
Gravimetrică, determinare ~ rapidă a siliciului *10*, 933

H

Hidrazinici, derivaţi ~, sinteză *3*, 212
Hidrocarburi aditivate în sisteme coloidale *11*, 981
Hidrocarburi aromatice, vezi: Aromatice, hidrocarburi ~
Hidrocracar catalitică *5*, 400
8-Hidroxichinolină, derivaţii săi cu acţiune pesticidă *1*, 9
Hipotensive pe bază de compuşi maleinimidici *8*, 581
Hormoni sexuali, sinteza B-nor-progesteronului *11*, 992

I

Igienră industrială, vezi: Poluaea mediului
Indicatori organici, separare cromatografică pe site moleculare *12*, 1123
Indici de termolabilitate, determinări *2*, 132
Industria chimică şi petrochimică în România *1*, 5; *8*, 669, 677, 683, 685, 723, 735, 738, 750, 755, 758, 760, 763; *10*, 877
Ingineria chimică în învăţămînt *9*, 781
Inginerie chimică, metode factorial experimentale *9*, 845
Inhibitori de coroziune, Brevete R.S.R. *7*, 585, 628; *11*, 1022
Inhibitori de polimerizare. Brevete R.S.R. *3*, 225, 232
Insecticide, vezi: Pesticide
Instalaţie pentru uscare cu granulare. Brevet R.S.R. *7*, 650
Instalaţii, calculul presiunii de saturaţie *9*, 854
Instalaţii de distilare – rectificare, calcule *4*, 324; *6*, 519
Instalaţii de epurare a apelor reziduale *6*, 543
Instalaţii de evaporare multiplă, modelare matematică *3*, 239
Instalaţii de înaltă presiune, avarii *9*, 864
Instalaţii, limbaj pentru simularea funcţionării *12*, 1092
Instalaţii, modelarea curgerii în straturi de umplutură *9*, 867
Instalaţii, optimizarea asamblării prin flanşe *1*, 56; *2*, 152
Instalaţii, vezi şi: Coloane, Cuptoare, Electrolizoare, Evaporatoare, Reactoare, Rezervoare
Iodură de metil, reacţii cu trietanolamină *2*, 128
Izoascorbat de sodiu, preparare. Brevet R.S.R. *2*, 100
Izobutenă sulfoclorurară, reacţii cu alchil-xantogenaţi *12*, 1138
Izopren, sinteze *2*, 123

Î

Îngrăşăminte pe bază de azotat de calciu, fabricare. Brevet R.S.R. *3*, 269
Îngrăşăminte chimice industria de ~ în România *8*, 758
Îngrăşăminte complexe cu zinc *1*, 39
Îngrăşăminte, determinarea molibdenului în ~ *5*, 447

L

Laborator chimic, aparatură pentru ~ *12*, 1072
Lactame, sinteză şi proprietăţi *4*, 293
Lacuri, pigmenţi H pentru ~ *10*, 888
Lacuri, realizări în România *8*, 750
Lantan, extracţie cu ulei de tall şi piridină *1*, 68; *3*, 267; *5*, 420; *11*, 973
Lichide nenewtoniene, formarea filmelor subţiri *9*, 810
Limbaj pentru simularea funcţionării instalaţiilor *12*, 1092

M

Magnetice, aliaje ~ ,determinarea nichelului în acestea *7*, 640
Maleinimidici, derivaţi ~, aplicaţii practice *7*, 581

Maleinimidici, derivaţi ~, sinteză şi proprietăţi *6*, 487
Mangan, extracţie cu ulei de tall şi piridină *1*, 68
Manganat de potasiu, oxidare electrochimică. Brevet R.S.R. *10*, 922
Matematică, expresie ~ pentru structuri chimice *7*, 598
Matematică, tratare ~ a stoechimetriei chimice *10*, 941
Matematice, metode ~ în industria chimică, vezi: Limbaj, Modelare matematică, Statistică matematică
Materiale fotosensibile, cercetări şi realizări în România *8*, 733
Materiale ultrapure, utilizări *8*, 688
MEDACRIL, emulsii de copolimeri acrilici *7*, 674
MEDASOL, floculant pentru tratarea apelor reziduale *10*, 901
Medicamente, cercetări şi realizări în România *8*, 729, 750
Medicamente, vezi şi: Anestezice, Anticonvulsivante, Antitumorale, Hipotensive, Neuroleptice, Progestative, Vitamine
Mercaptani alifatici, preparare *8*, 727
Mercur, determinare prin absorbţie atomică *6*, 562
Mercur, extracţie cu ulei de tall şi piridină *1*, 68
Metale alcalino-pământoase, analize prin metode termice *12*, 1127
Metalizarea materialelor polimerice *8*, 743
Metan, conversie pe catalizator zeolitic *12*, 1078
Metrica chimică *7*, 598
Microelementele în îngrăşăminte complexe *1*, 39
Microscopia electronică în determinarea greutăţii moleculare a poliacrilamidelor *6*, 507
Minereuri utile în România, valorificarea lor *8*, 685
Model gaussian de penaj (MGP) pentru cercetarea poluării atmosferei *10*, 910
Modelarea cuptoarelor tubulare *6*, 519
Modelarea instalaţiilor de evaporare multiplă, *3*, 239
Modelarea procesului de curgere în straturi de umpluturi mobile *9*, 867
Modelarea proceselor de laminare adiabatică a amestecurilor multicomponente *9*, 795
Modelarea procesului de oxidare catalitică a amoniacului *3*, 323
Modelarea reacţiilor necatalitice eterogene *7*, 620
Modelarea reacţiilor de sinteză a ureei *5*, 436
Modelarea sistemelor tehnologice în condiţii de incertitudine *12*, 1089
Modelarea transferului de căldură la fierbere nucleată *9*, 790
Modelarea transferului de masă la interfeţe ondulate *10*, 817, 823
Modelarea tranziţiei la turbulenţă *9*, 864
Molibden, compuşi organometalici cu ~ *12*, 1085
Molibden, determinare polarografică *5*, 447
Mordenit (zeolit), sinteză şi proprietăţi *4*, 316

N

Neuroleptice, determinarea spectrofotometrică a Napotonului *4*, 357
Neuroleptice, determinarea spectrofotometrică a Nitrazepamului *3*, 266
Neuroleptice, determinarea spectrofotometrică a trifluoperazinei şi a metaboliţilor săi *4*, 362
NIAX A-1, catalizator folosit pentru obţinerea poliuretanilor *7*, 634
Nichel, compuşi intermetalici cu ~, analize structurale *2*, 171
Nichel, determinare în aliaje magnetice *7*, 640
Nichel, extragere din catalizatori uzaţi. Brevet R.S.R. *11*, 1011
Nichel, extragere cu ulei de tall şi piridină *1*, 68
Nichel, separare cromatografică pe site moleculare *12*, 1119
Nitrilici, elastomeri ~, inhibitori de polimerizare. Brevet R.S.R. *3*, 233

O

Oligomeri propenici, preparare. Brevet R.S.R. *2*, 100
Oţel, coroziunea în acizi *7*, 628
Oţel, fragilizarea în acizi *4*, 353
Oxialchilenesteri — produse superficial active de tip anionic *3*, 207
1,1'-Oxibis-(2-clor-4N-α-furoin-amido-R)-benzen, preparare *3*, 238
Oxigen, calculul coeficientului de transfer din aer în apă *5*, 456
Oxid de carbon, conversia sa *11*, 995
Oxime, sinteze şi reacţii *4*, 293

P

Paladiu în complecşi cu derivaţi fenotiazinici *6*, 503
n-Parafine superioare, influenţa lor asupra prolizei etanului şi propanului *7*, 586
Permanganat de potasiu, preparare electrochimică. Brevet R.S.R. *10*, 922
Pesticide pe bază de derivaţi ai 8-hidroxinolinei *1*, 9
Pesticide pe bază de derivaţi maleinimidici *7*, 581
Pesticide organofosforice, analize cromatografice *6*, 539
Pesticide, cercetări şi realizări în România *8*, 727
Petrochimie, cercetări şi realizări în România *8*, 677, 683, 694, 698, 723, 760
*p*H-metria în cercetarea proceselor de oxidare anodică *3*, 216
Pigmenţi azoici, sinteză şi proprietăţi *5*, 395; *6*, 495
Pigmenţi tip H — derivaţi ai 5-aminobenzimidazol-2-onei *10*, 881t
Pigmenţi, vezi şi: Coloranţi
Piperilene distilate din benzine de piroliză. Breoet R.S.R. *2*, 100
Piridina, ca agent de extracţie a metalelor cu ulei de tall *1*, 68
Pirofosfat acid de sodiu, preparare *7*, 609
Pirofosfat acid de sodiu, proprietăţi, analize *10*, 915
Pirolidona, sinteza derivaţilor N şi O substituiţi *11*, 985
Piroliza amestecurilor etan — propan *5* 411; *7* 586; *11*, 973
Platina în compoziţia catalizatorului Pt—Rh pentru oxidarea amoniacului *3*, 233
Platina, electrozi de ~ în instalaţii de oxidare *3*, 216
Plăci tubulare, calcule *6*, 548
Plumb, coroziunea anodică în acid fosforic *10*, 926
Plumb, coroziunea în soluţii mixte acid sulfuric — acid fosforic *12*, 1108
Plumb, extracţie cu ulei de tall şi piridină *1*, 68
Plumb în soluţii de acizi, fenomene de polarizare *6*, 510
Polarografie, determinarea molibdenului *5*, 447
Poliacrilamida, determinarea maselor moleculare medii *6*, 507
Poliacrilamida, utilizare în tratarea apelor reziduale *10*, 901
Policetoeteri, sinteze *1*, 9
Policlorură de vinil, pigmenţi azoici pentru ~ *5*, 395
Policlorură de vinil în suspensie, cercetări şi realizări *8*, 718
Policondensare, obţinerea policetoeterilor prin ~ *1*, 9
Polioxilare, reactoare gaz — lichid pentru ~ *1*, 43
Polimeri acrilici în emulsie *7*, 632
Polimeri termostabili pe bază de maleinimide *6*, 487; *7*, 581
Polimerice, compozite ~, caracteristici reologice *9*, 833
Poliuretan, catalizator aminic pentru fabricarea sa *7*, 634; *11*, 1032
Poluarea aerului cu fluor *3*, 268
Poluarea alimentelor şi apei cu azotaţi, control potenţiometric *10*, 938
Poluarea apelor, vezi: Epurarea apelor reziduale
Poluarea atmosferei, control cu modelul MGP *10*, 910
Poluarea mediului industrial în fabricarea cărămizilor refractare *3*, 249
Porozimetria cu mercur în studiul catalizatorilor de vanadiu *5*, 494
Potasiu, sulfat de ~, salifierea soluţiilor mumă de la fabricarea sa *7*, 613,
Potenţiometrie, controlul poluării cu azotat *10*, 938
Potenţiometrie, determinări asupra acumulatoarelor plumb — acid sulfuric *5*, 427
Potenţiometrie, determinări asupra complecşilor metalici ai acidului ditiopropionic *5*, 424
Potenţiometrie, determinări în procesele de oxidare anodică *3*, 216
Prelucrarea ţiţeiului, compuşi sulfonaţi pentru ~. Brevet R.S.R. *11*, 980
Premixuri, analiza vitaminei E din ~ *7*, 637
Produse secundare, vezi: Valorificarea produselor secundare
Produse superficial active, vezi: Superficial active, produse ~
Progestativ esinteza B-nor-progesteronei *11*, 992
Proiectare, vezi: Instalaţii, Modelare matematică
Propan în amestec cu etan, piroliza sistemului *5*, 411; *7*, 588
Propan, piroliză pentru conversie ridicată *11*, 973
Propenă, oligomer de ~, preparare. Brevet R.S.R. *2*, 100
Propoxilaţi, agenţi superficial activi ~ *12*, 1081
Purificare cromatografică, vezi: Cromatografie

R

Radiochimică, sterilizare ~ a produselor farmaceutice *10*, 891
Radiotermoluminiscenţa în cercetarea acţiunii catalitice *12*, 1114
Reactivi — complexonul La-alizarina pentru determinarea fluorului *5*, 268
Reactivi pe bază de derivaţi maleinimidici *7*, 581
Reactivul Roşu de pirogalol în determinarea zincului *4*, 342
Reactivul Stenocril Rosa G pentru determinarea borului *4*, 338
Reactor cu acţionare electromagnetică. Brevet R.S.R. *7*, 605
Reactor, analiza sensibilităţii inverse *12*, 1097
Reactor pentru oxidarea amoniacului *3*, 322
Reactor de sinteză a ureei *5*, 436
Reactor gaz — lichid pentru procese de polietoxilare *1*, 43
Rectificare, instalaţii de ~, calcule tehnologice *4*, 324; *6*, 515
Rectificare, modelarea proceselor de laminare adiabatică *9*, 795
Rectificare, utilizarea stratului mobil 9, 804
Recuperarea fenolului din ape reziduale sulfatice *12*, 1114
Recuperara nichelului şi aluminiului din catalizatori uzaţi. Brevet R.S.R. *11*, 1011
Recuperarea zincului din ape reziduale. Brevet R.S.R. 10,922
Reformare catalitică *5*, 400
Reologia compozitelor polimerice *9*, 833
Rezervoare cilindrice verticale mari *5*, 450
Rezervoare sferice 3, 254
Rodiu în compoziţia catalizatorilor Pt — Rh pentru oxidarea amoniacului *3*, 233
România, cercetarea chimică în ~ *1*, *5*; *8*, 673, 683, 685, 694, 698, 703, 710, 718, 723, 727, 729
România, industria chimică în ~ *1*, *5*; *8*, 669, 677, 683, 685, 723, 735, 738, 750, 758, 760, 763; *10*, 877
România, învăţământul în domeniul ingineriei chimice *9*, 781
România, valorificarea zăcămintelor de minereuri utile *1*, 33; *2*, 142; *8*, 685
Röntgenografia în cercetarea îngrăşămintelor complexe *1*, 39

S

Salifierea soluţiilor mumă de la fabricarea sulfatului de potasiu *7*, 613
Săruri cuaternare de amoniu, analiza cromatografică *1*, 66
Schimbătoare de căldură, proiectare *11*, 1098
Schimbători de ioni pe bază de răşini sintetice utilizaţi pentru separarea fosfaţilor condensaţi *10*, 915

Schimbători de ioni zeolitici, catalizatori ai reacţiilor toluenului *3*, 197; *10*, 906
Schimbători de ioni zeolitici sintetici, proprietăţi adsorbtive *4*, 316, 320.
Semiconductoare, filme ~ pentru suporturi dielectrice *8*, 743
Semiconductori, materiale pentru~ *8*, 688
Semnal de fotodetector, prelucrare prin integrare electronică *4*, 346
Senzori electrochimici pe bază de bioxid de staniu *12*, 1137
Senzori de *p*H folosiţi la determinarea bioxidului de carbon *11*, 1040
Separare cromatografică, vezi: Cromatografie
Separarea amestecurilor multicomponente *9*, 795
Separarea fosfaţilor condensaţi *10*, 915
Silicat de etil, reacţii *4*, 305
Silice, dezagregare sub presiune *10*, 933
Silicofosfatici, catalizatori ~ pentru izopren *2*, 123
Siliciu ultrapur, utilizări şi perspective *8*, 688
Siliconi, obţinere şi utilizare *12*, 1073
Simularea funcţionării instalaţiilor *12*, e
Site moleculare folosite în cromatografia în strat subţire *12*, 1123
Sodiu, pirofosfat acid de ~, analiză şi proprietăţi *10*, 915
Sodiu, pirofosfat de ,~ preparare *7*, 609
SANDAFIN — pământ adsorbant *2*, 139
Spectrală, analiză ~ a îngrăşămintelor complexe *1*, 39
Spectrală, analiză ~ a policetoeterilor *1*, *9*
Spectrale, analize ~ în cercetarea benziloxifuril-benzil-sulfurilor *10*, 881
Spectrale, analize ~ în procesele de oxidare anodică a acizilor *3*, 216
Spectrofotometrie, analiza acidului fosforic *10*, 923
Spectrofotometrie, analiza fosfaţilor condensaţi *10*, 919
Spectrofotometrie, cercetări asupra complecşilor de wolfram *5*, 440
Spectrofotometrie, determinarea aluminiului *3*, 535
Spectrofotometrie, determinarea borului *4*, 338
Spectrofotomerie, determinarea calciului *10*, 1027
Spectrofotometrie, determinarea catalizatorului aminic *7*, 634
Spectrofotometrie, determinarea fluorului *3*, 268
Spectrofotometrie, determinarea napotonului *4*, 357
Spectrofotometrie, determinarea nitrazepamului *5*, 266
Spectrofotometrie, determinarea trifluorperazinei *4*, 362
Spectrofotometrie, determinarea zirconiului *4*, 342
Spectrometre pentru caracterizarea suprafeţelor solide *2*, 158
Spectrometrie, cercetarea structurii, N,N'-bis(aminoaceto)-o-fenilendiaminelor *2*, 117
Spectrometrie, determinarea nichelului *7*, 640
Spectroscopia uleiurilor minerale *2*, 167
Spectroscopie, analiza catalizatorilor silicofosfatici *2*, 123
Spectroscopie, cercetări aspra lactamelor *4*, 293
Stabilizatori pe bază de compuşi maleinimidici *6*, 581
Staniu, bioxid de ~ ca material pentru senzori electrochimici *12*, 1137
Statistica matematică în conducerea proceselor chimice *11*, 1012
Sterilizarea radiochimică a produselor farmaceutice *10*, 891
Stilbentriazinici, albitori optici ~ *5*, 407; *7*, 595; *10*, 896
Stoichiometria chimică în termenii algebrei liniare *10*, 941
Sulf, bioxid de ~, catalizatori de oxidare *5*, 434
Sulf elementar prin reducerea bioxidului de sulf *3*, 226
Sulfat de potasiu, salifierea soluţiilor mumă de la fabricarea sa *7*, 613
Sulfatice, ape reziduale ~ recuperarea fenolului *12*, 1104
Sulfonate, produse ~ pentru extracţia şi prelucrarea ţiţeiului Brevet R.S.R. *11*, 980
Sulfonil-eteri, sinteze şi proprietăţi *10*, 881
Superficial active, produse ~ pe bază de condensări ale formaldehidei *3*, 207
Superficial active, produse ~ propoxilate 12, 1081
Suprafeţe, studii de ~ *2*, 158

T

Talere, vezi: Coloane cu talere
Tehnologii neconvenţionale în industria chimică *2*, 148; *7*, 625
Termică, degradare ~ a instalaţiilor de rectificare *4*, 324; *6*, 515
Termoanaliza în cercetarea produselor de reacţie a derivaţilor de izobutenă *12*, 1138
Termoanaliză, determinarea carbonaţilor de metale alcalinopământoase *12*,
Termodiferenţială, analiză ~ a benziloxifenil-benzil-sulfurilor *10*, 881
Termogravimetrică, analiză ~ a N-N'-bis(aminoacetil)-o-fenilendiaminelor *2*, 117
Termogravimetrică, analiza ~ a îngrăşămintelor complexe cu microelemente *1*, 39
Termogravimetrică, analiză ~ a policetoeterilor *1*, *9*
Termolabilitate, indici de ~ *2*, 132
Titrimetrie, determinarea trimetilolpropanului *10*, 930
Toluen, reacţii pe catalizatori zeolitici *7*, 197; *10*, 906
p-Toluensulfonamidă, preparare. Brevet R.S.R. *8*, 737
Toriu, extracţie cu ulei de tall şi piridină *3*, 267; *5*, 420; *11*, 1007
Transpoziţia Beckmann aplicată la sinteza lactamelor *4*, 293
Triciclo / 7.3.1.0^{2,7} / tridecani, reacţii *4*, 293
Trietanolamină, termocinetica reacţiei cu iodura de metil *2*, 128
Trifluorperazina, determinări spectrofotometrice *4*, 362
Trimetilpropan, metode de determinare *10*, 926
Tufuri vulcanice, valorificarea complexă a zăcămintelor *1*, 33; *2*, 142
Turbimetrie, determinare prin ~ a particulelor în emulsie *7*, 632
Turbulenţă, tranziţie la ~ *9*, 864

Ţ

Ţiţei, extracţie şi prelucrare, produse sulfonate folosite în aceste procese. Brevet R.S.R. *11*, 980
Ţiţei, prelucrare cu schimbători de ioni *8*, 694

U

Ulei de tall ca agent de extracţie a metalelor *1*, 68; *3*, 267; *5*, 420; *11*, 1007
Uleiuri lubrifiante, aditiv antioxidant pentru. ~ Brevet R.S.R. *10*, 944
Uleiuri lubrifiante, aditiv detergent dispersant antirugină pentru~. Brevet R.S.R. *11*, 1022
Uleiuri minerale, caracteristici fizico-chimice *1*, 52
Uleiuri minerale, compoziţii structurale de grup *2*, 167
UNIFAC, ecuaţie pentru calculul coeficienţilor de activitate *1*, 29
Unităţi de măsură — o nouă definiţie a metrului *2*, 157
Uraniu, extracţie cu ulei de tall şi piridină *3*, 267; 5, 420; *11*, 1007
Uree, sinteză *5*, 437
Uscare în strat fluidizat. Brevet R.S.R. *7*, 650
Utilaj petrolier, coroziunea oţelului folosit în construcţia sa *4*, 353
Utilaje, vezi şi: Instalaţii

V

Valorificarea minereurilor din România *8*, 685
Valorificarea produselor secundare de la alchilarea fenolului cu butan *6*, 498
Valorificarea zăcămintelor de tufuri vulcanice *1*, 33; *2*, 142
Vanadiu, catalizator de ~ pentru oxidarea bioxidului de sulf *5*, 434
VIONIT AT 21, schimbător de ioni folosit la separarea fosfaţilor condensaţi *10*, 915
Viscozimetrie, determinări în procesele de oxidare anodică *3*, 216
Vitamina E acetat, analiză cromatografică *7*, 636
Vitaminele A şi D, sterilizarea lor radiochimică *10*, 926
Voltametria în cercetări asupra acumulatorilor plumb—acid sulfuric *6*, 510.
Vopsele pe bază de pigmenţi H *10*, 888
Vopsire, produse pentru ~, vezi: Coloranţi, Pigmenţi
Vopsirea fibrelor cu coloranţi cationici. Brevet R.S.R. *7*, 631

W

Wolfram, complecşi de ~ cu reactiv polifenolic *5*, 440

Y

Ytriu, extragere cu ulei de tall şi piridină, *1*, 68

Z

Zăcăminte de tufuri vulcanice în România, valorificare complexă *1*, 33; *9*, 142
Zeolitici, catalizatori ~ în conversia metanului *12*, 1078
Zeolitici catalizatori ~ utilizaţi în reacţiile toluenului *3*, 197; *10*, 906; 1074
Zeoliţi sintetici, preparare şi proprietăţi *4*, 316, 320
Zeoliţii în tufuri vulcanice din România, structură şi prelucrare *1*, 33; *2*, 142
Zinc, extracţie cu ulei de tall şi piridină *1*, 68
Zinc, recuperare din ape reziduale. Brevet R.S.R. *10*, 922
Zinc, separare cromatografică pe site moleculare *12*, 1123
Zincul în îngrăşăminte complexe *1*, 39
Zirconiu, determinrea spectrofotometrică *4*, 342

MUZEUL DE ISTORIE A PARTIDULUI COMUNIST ROMÂN 1983

(Urmare din nr. 11)

Indicatori tehnico-economici '80

78. h. Procedeul Koppers-Totzek

Acest procedeu permite obținerea unui gaz de sinteză cu putere calorică redusă conținînd, în principal, oxid de carbon și hidrogen (pînă la 85%), prin gazeificarea oricărui tip de cărbune, a rezidiilor petroliere grele, precum și a cocsului de petrol. Gazul rezultat poate fi folosit, fie drept combustibil, fie la sinteza amoniacului, a metanolului sau în procese de oxosinteză. Prin procese de metanizare, el poate, de asemenea, fi utilizat la fabricarea gazelor naturale substituite.

Prepararea materiei prime destinate gazeificării constă din măcinarea acesteia la granule de sub 0,1 mm și la uscare, care să ducă la umiditate reziduală de sub 8%.

Oxidarea parțială a combustibililor, în acest procedeu, are loc în prezența oxigenului, la temperaturi ridicate (750—850°C), prin trecerea simultană a granulelor de combustibil și a oxigenului printr-o flacără, gazeificarea avînd astfel loc în cîteva secunde, cu formarea de oxid de carbon, bioxid de carbon și hidrogen.

Sulful existent în cărbune se regăsește în gaze sub formă de hidrogen sulfurat. La temperatura la care are loc gazeificarea, majoritatea cenușii se colectează sub formă lichidă, la baza gazeificatorului.

Gazele brute rezultate nu conțin hidrocarburi condensabile, gudroane, fenoli etc., care să necesite operații de separare. Autorii procedeului afirmă că instalațiile bazate pe acest procedeu au o mare flexibilitate, în ceea ce privește capacitatea de producție și, totodată, o pornire a instalației foarte rapidă, aceasta atingînd capacitatea nominală de producție în numai 30—60 min de la pornire. Căldura din gaze este recuperată sub formă de abur de înaltă presiune (peste 100 at).

Randamentul în carbon gazeificat, respectiv, cantitatea de carbon rezultată în gaze reprezintă 82% la antracit, și 98% la lignit, față de cantitatea de cărbune introdusă la gazeificare, iar randamentul termic global este de 86—92%.

Cantitatea de abur recuperat este de circa 0,8—0,9 kg/Nm^3 de oxid de carbon și hidrogen. Primele instalații industriale pe baza acestui procedeu au fost puse în funcțiune în anul 1950. De atunci, s-au construit 19 instalații, cuprinzînd 77 de gazeificatoare. Acestea sînt amplasate în următoarele țări: Franța, Finlanda, Japonia, Spania, Grecia, Taylanda, Turcia, Zambia, Africa de Sud, Brazilia, Polonia și S.U.A.

i. Procedeul Lurgi de gazeificare a cărbunelui sub presiune

Acest procedeu permite obținerea gazului de sinteză ce poate fi folosit drept combustibil sau ca materie primă la obținerea amoniacului sau metanolului, în procese de oxosinteză sau la obținerea gazului natural substituit din orice fel de cărbune.

Procedeul constă din gazeificarea cărbunilor sub presiune, urmată, în funcție de necesități, de metanizarea, purificarea și prelucrarea apelor reziduale.

Cărbunele este gazeificat cu abur și oxigen sau aer la presiuni de 20—30 at, într-un reactor cu pat fluidizat în care ținînd seama de cele trei operații ce au loc (uscare, eliminarea substanțelor volatile și gazeificarea propriu-zisă a cocsului rezultat) randamentul termic global este de peste 90%.

În funcție de raportul dintre oxidul de carbon și hidrogen necesar în gazul de sinteză ce se livrează, o cantitate mai mică sau mai mare de oxid de carbon din gazele brute este trecută, cu ajutorul vaporilor de apă, la bioxid de carbon și hidrogen, conținutul în oxid de carbon putînd fi redus pînă la 1—3% din gaze.

Pentru eliminarea bioxidului de carbon și a compușilor cu sulf, gazele rezultate sînt purificate cu ajutorul procedeului Rectisol, bioxidul de carbon putînd fi recuperat la o puritate ridicată.

În cazul în care gazul de sinteză obținut prin gazeificare sub presiune cu ajutorul acestui procedeu urmează să fie utilizat direct ca gaze combustibile, reacțiile de conversie a oxidului de carbon la bioxid de carbon, precum și instalațiile aferente nu apar necesare. În tabel se dă un exemplu de gazeificare pentru obținerea gazului de sinteză necesar sintezei metanolului. Consumurile specifice sînt date pentru 1000 Nm^3 gaz de sinteză.

Compoziția cărbunelui folosit:	
— umiditate, %	8
— cenușă, %	25
— substanțe volatile, %	23
— cocs, %	44
— mărimea granulelor, mm	3—50
Consumuri specifice:	
— cărbune, kg	890
— energie electrică, kWh	80
— oxigen (98% la 36 at), Nm^3	200
— abur (38 at, 400 °C), t	1
— apă dedurizată, m^3	0,2
Compoziția gazului de sinteză rezultat (% vol.)	
— bioxid de carbon	1,3
— hidrocarburi	0,4
— oxid de carbon și hidrogen	84
— metan	13,7
— azot + argon	0,6
— compuși cu sulf, p.p.m.	sub 0,2

Procedeul descris este aplicat în mai multe instalații, echipate în total cu 165 de gazeificatoare.

j. Procedeul IGT de gazeificare a turbei

Acest procedeu permite obținerea de gaze naturale substituite prin gazeificarea turbei cu ajutorul vaporilor de apă și a aerului.

Acest procedeu, pus la punct de institutul de tehnologia gazelor din S.U.A., folosește un gazeificator cu trei compartimente amplasate pe verticală, de sus în jos.

Turba este în prealabil măcinată și introdusă în proces continuu în primul compartiment, unde este uscată în pat fluidizat cu ajutorul gazelor rezultate din al doilea compartiment.

După uscare, turba este introdusă în al doilea compartiment unde tot în pat fluidizat are loc o hidrogenare rapidă cu ajutorul gazului de sinteză provenit din al treilea compartiment.

În compartimentul al doilea, se formează 65% din metan rezultat din întregul proces.

Cocsul rezultat după hidrogenare este introdus în cel de al treilea compartiment, unde tot în pat fluidizat are loc un proces de gazeificare în prezența aburului și oxigenului cu formare de gaz de sinteză. Randamentul global de gazeificare a carbonului introdus în instalație este de 95%. Cenușa ce se evacuează pe la baza gazeificatorului este răcită cu recuperarea căldurii cu ajutorul unui circuit de apă, care este recirculată printr-un filtru.

Presiunea de lucru în toate compartimentele este de 35 at, iar temperaturile de lucru sînt următoarele:

— 250 °C, în compartimentul de uscare;
— 650—800 °C, în compartimentul de hidrogenare;
— 800—900 °C, în compartimentul de gazeificare a cocsului.

Gazele rezultate din gazeificator și care sînt evacuate pe la partea superioară a primului compartiment după desprăfuire sînt introduse într-o instalație de conversie catalitică a oxidului de carbon la bioxid de carbon, pentru corectarea raportului dintre oxidul de carbon și hidrogen. Apoi, gazele sînt răcite și purificate de hidrogen sulfurat și bioxid de carbon înainte de metanizare.

Prin modificarea condițiilor de reacție, raportul dintre metan, oxid de carbon și hidrogen se poate modifica în limite destul de largi pentru ca gazele obținute să poată fi utilizate ca gaze de sinteză pentru fabricarea amoniacului sau metanolului.

Procedeul descris este în experimentare într-o instalație pilot cu o capacitate de prelucrare de 50 t/zi turbă.

k. Procedeul Saarberg-Otto

Acest procedeu permite obținerea unor gaze bogate în oxid de carbon și hidrogen ce pot fi utilizate drept gaze combustibile, prin gazeificarea cărbunilor cu un conținut de sub 40% cenușă sau a reziduurilor provenite de la hidrogenarea cărbunilor.

Gazeificarea decurge sub presiune (pînă la 25 at) într-un gazeificator cu pat de zgură topită. Gazele rezultate sînt lipsite de cenușă sau de fracțiuni lichide de hidrocarburi.

Înainte de a fi introdus în gazeificator, cărbunele este măcinat la granule sub 3 mm și uscat pentru a fi adus la o umiditate remanentă de 2—12%. Granulele astfel pregătite sînt transportate pneumatic la gazeificator (cu ajutorul unui gaz purtător ce se recirculă), unde este injectat prin duze în zona de reacție în care se injectează, de asemenea, și oxigenul (sau un amestec de oxigen și aer) în amestec cu vaporii de apă supraîncălziți.

În gazeificator recirculă o baie de zgură topită, care asigură aprinderea cărbunilor și constituie totodată un ecran de protecție a pereților gazeificatorului împotriva temperaturii ridicate a granulelor de cărbune incandescent.

Temperatura la care decurge gazeificarea variază între 1650 și 2400 °C iar excesul de zgură ce se acumulează în gazeificator pe parcursul procesului se colectează la baza acestuia și se evacuează în stare topită. Zgura este răcită cu recuperarea căldurii și granulată.

Gazele ce se formează în gazeificator sînt evacuate pe la partea superioară a acestuia, la temperaturi variind între 800—900°C. Ele sînt trecute printr-un ciclon care reține circa 94% din cantitatea de pulberi antrenate (acestea fiind reintroduse în gazeificator) și apoi răcite cu recuperarea căldurii sub formă de aburi de înaltă presiune. După răcire, gazele sînt supuse unei desprăfuiri totale, cu ajutorul unor filtre cu saci pulberile reținute fiind, de asemenea, reciclate. După această filtrare continuă, gazele rezultate sînt răcite în continuare la temperatura de 40°C și apoi supuse purificării de hidrogen sulfurat.

În tabel se indică compoziția gazelor în % vol. în cazul gazeificării unor cărbuni bituminoși în două variante, și anume:

— varianta I cu folosire de oxigen;

— varianta a II-a cu folosire de oxigen, în proporție de 15%, și de aer, în proporție de 85%.

	Varianta I	Varianta a II-a
— oxid de carbon	62,1	29,3
— hidrogen	26,1	11,2
— bioxid de carbon	8,6	9,5
— azot și oxigen	0,8	49,3
— hidrogen sulfurat	0,3	0,2
— metan	0,1	0,3
— alți compuși	—	0,3

Procedeul descris a fost experimentat într-o instalație pilot în R. F. Germania, la o capacitate de prelucrare de 264 t/zi cărbune. Costul instalației a atins în prețuri 1981 23,5 mil.$ și a fost suportat de către Ministerul Cercetării și Tehnologiei din R. F. Germania.

l. Procedeul Shell

Acest procedeu permite gazeificarea oricărui tip de cărbune sau gudroane cu formarea de gaze de sinteză ce pot fi utilizate la prepararea gazului natural substituit sau la sinteza amoniacului și a metanolului.

Gazul de sinteză obținut prin acest procedeu are următoarea compoziție, în % vol:

— oxid de carbon	62,2
— hidrogen	28,0
— apă	2,7
— bioxid de carbon	2,4
— hidrogen sulfurat	0,9
— azot și argon	3,5
— acid cianhidric, amoniac, oxizi de azot	0,2

Procedeul Shell se caracterizează prin faptul că utilizează un cărbune foarte fin (peste 90% avînd mărmiea particulei sub 90 microni, și uscat, precum și prin faptul că procesul de gazeificare decurge la presiune (35 at) și la temperaturi foarte înalte.

Gazeificatorul cilindric vertical are în mijlocul sau în zona de reacție propriu-zisă în care, de-a lungul unui diametru se injectează simultan sub presiune spre axul gazeificatorului atît pulberea de cărbune, cît și aburul și oxigenul creîndu-se astfel, în această zonă, o flacără continuă a cărei temperatură poate atinge 1800—2000°C, dar temperatura în afara acestei zone nu depășește 1500°C.

Cenușa topită rezultată din procesul de gazeificare se colectează pe la baza reactorului. Cu toate acestea, o parte din ea este antrenată de către gazul de sinteză împreună cu mici cantități de cărbune negazeificat (de obicei sub 2%). Prin răcirea gazelor, aceste particule se aglomerează, se separă și se reintroduc în reactorul de gazeificare.

Printr-un sistem adecvat de cicloane și scrubere se separă integral toate particulele solide din gazele de sinteză rezultate, conținutul rezidual de pulberi din gazul de sinteză livrat nedepășind 1 mg/Nm³.

Consumul de oxigen pe tona de carbon lipsit de umiditate și cenușă variază între 0,7 și 1,0 t, în funcție de tipul de cărbune utilizat, iar consumul de abur reprezintă sub 10% din cel de cărbune.

Dintr-o tonă de cărbune bituminos rezultă circa 2 000 Nm³ gaze de sinteză brute.

Randamentul de gazeificare a carbonului existent în cărbune este de circa 82%, iar randamentul termic global al acestui procedeu este de circa 77%.

În prețuri 1981, un calcul estimativ a dus la concluzia că o instalație cu o capacitate de producție zilnică de 40 mil. Nm³ costă inclusiv utilitățile și instalația de oxigen aferentă 1,6 mrd. dolari.

Procedeul a fost experimentat în R. F. Germania într-o instalație experimentală cu o capacitate de producție zilnică de 300 000 Nm³ gaze de sinteză. Instalația experimentală a funcționat 2 500 ore.

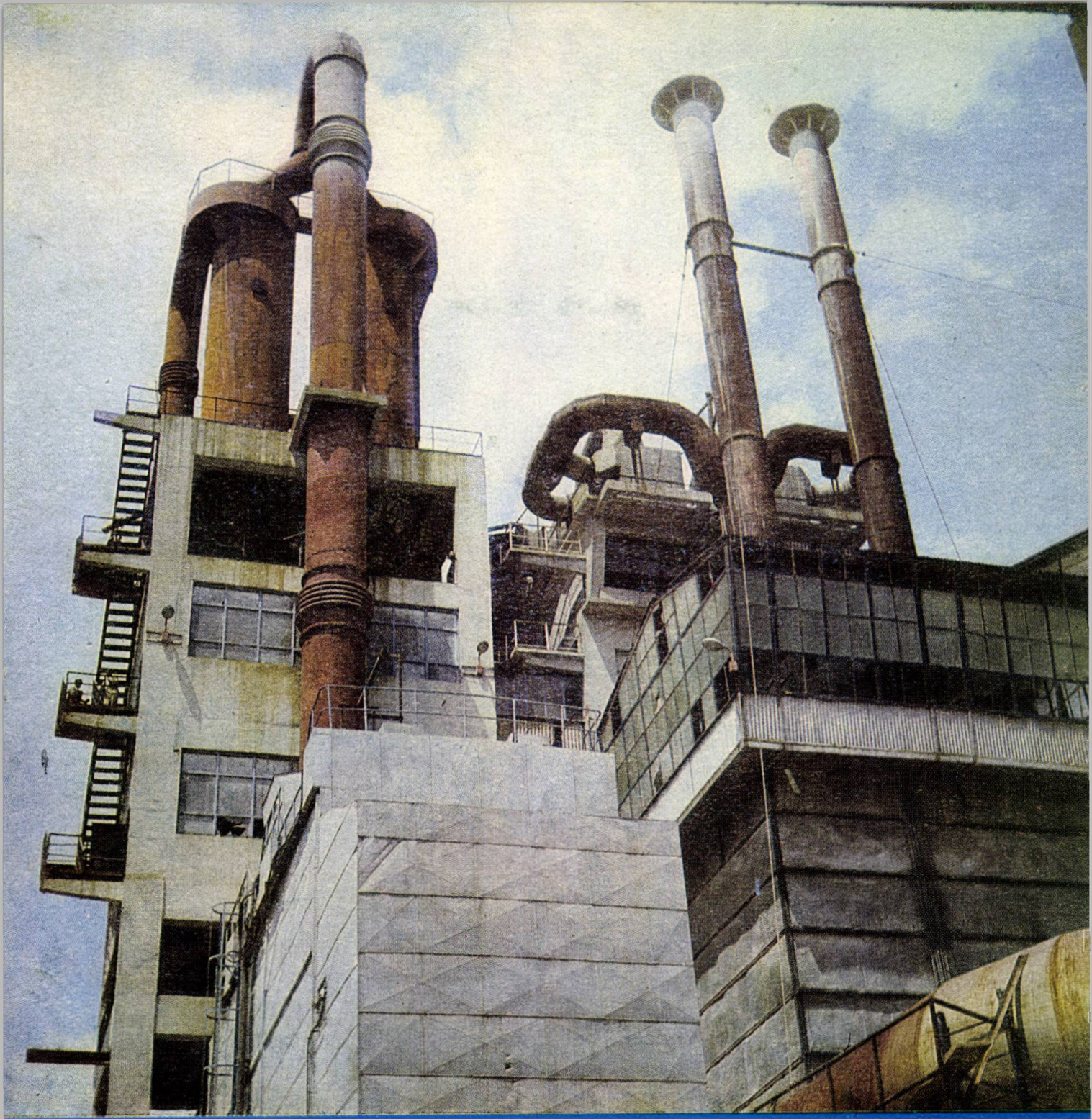
(Continuare în nr. 1/1985)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sector IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, București, Calea Griviței nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică" Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

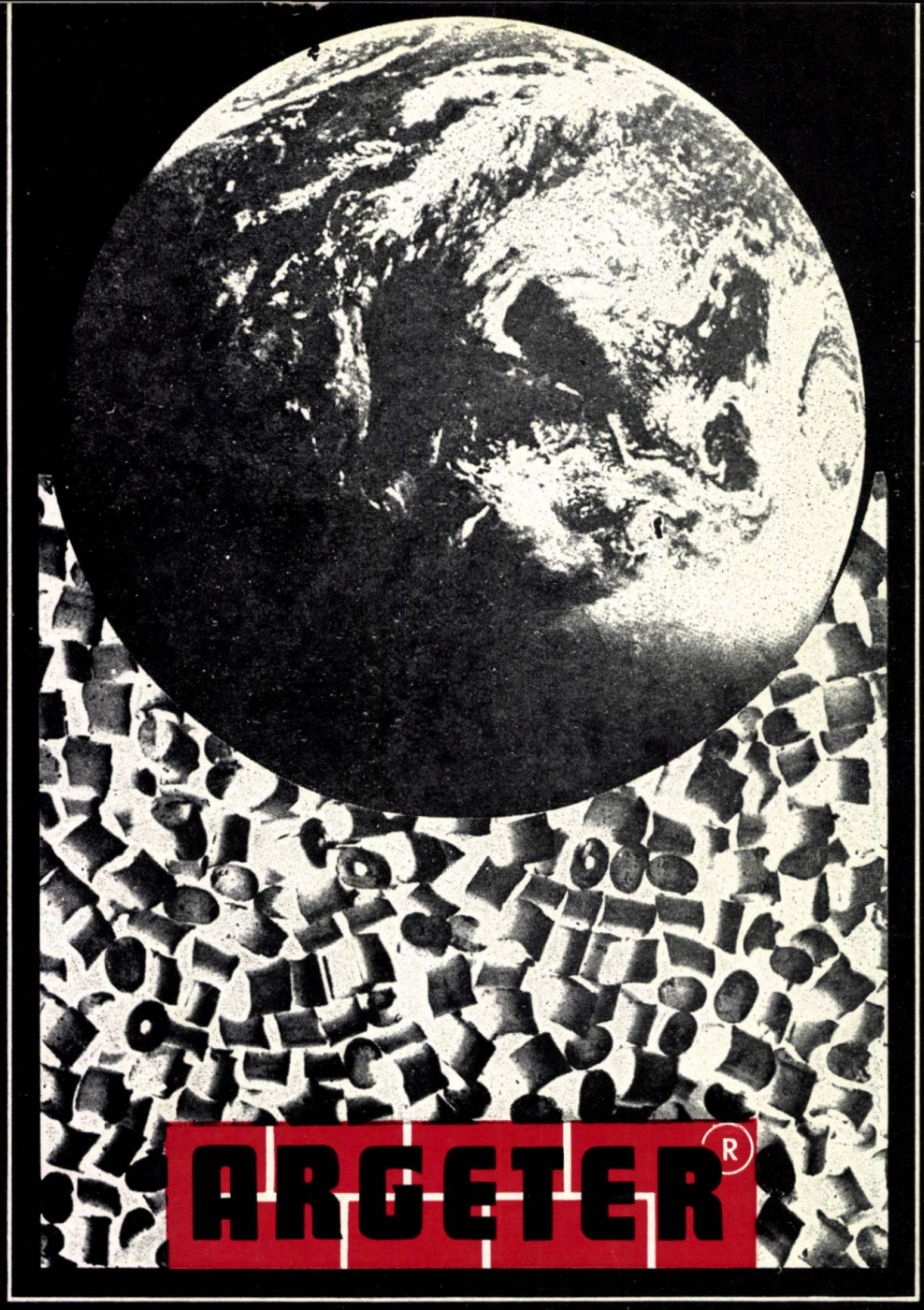
Index 44304



Întreprinderea de alumină Oradea

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:

- alumină calcinată
- hidroxid de aluminiu



ARGETER® — brand of the polystyrene produced by the Petrochemical Works Pitești — Romania

ARGETER® is marked, first and foremost, by the remarkable qualities combined in all the assortments manufactured by us. Its properties and the manifold possibilities of utilizing it, make of the ARGETER® polystyrene a product which is quite necessar in numerous and various industrial branches.

The Petrochemical Works Pitești — Romania offers you the following selection:

- ARGETER® for general purpose
- ARGETER® shock-resistant (types PAS 1 and PAS 4)
- ARGETER® gasified beads with C_5 fraction
- ARGETER® cellular
- ARGEPOL® acrylobutadiene-styrene copolymers

ARGETER® and ARGEPOL® — these are two brands of the polymers turned out by the Petrochemical Works Pitești, which ensures you the prompt delivery of such guaranteed high-quality products, easy to be processed and having a long useful life. And a last detail: they have a very wide range of utilizations — from the packaging industry up to the electronics and building industries.

PRODUCER:
PETROCHEMICAL WORKS PITEȘTI
127, Petrochimiștilor Blvd
Pitești—ROMANIA
Telephone: 32049
Telex: 018236; 018248

EXPORTER:
CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Blvd.
Bucharest—ROMANIA
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184; 011185

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 1 33 27 Telex: 41239, 41230

PRODUCES AND DELIVERS:

- Granulated chemical fertilizers
  - — nitrogenous
  - — phosphatic
  - — complex
- Liquid chemical fertilizers
- Compressed and liquefied gases (NH_3, CO_2, N_2, O_2, Ar)
- Catalyzers for the ammonia industry, the sulphuric acid industry and petrochemistry
- Acids, bases and inorganic salts
- Pesticides
- Explosives and auxiliaries
- Synthetic resins and polymers
- Organic products
- Solvents
- Photosensitive materials

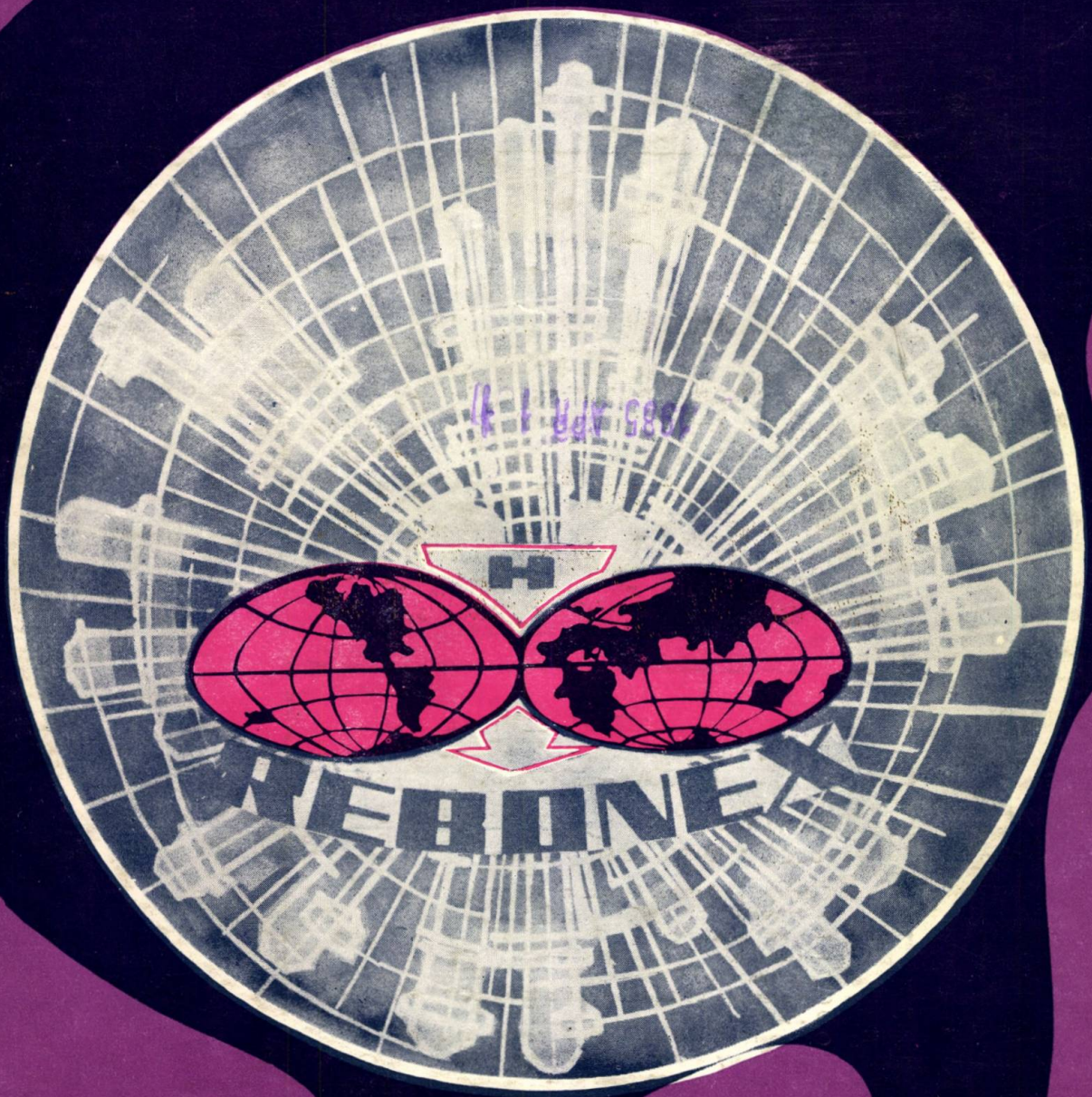
EXPORTERS:

DANUBIANA
Enterprise for Foreign Trade
Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independentei
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915
Cables: DANAZ-R

CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest-Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT-Bucharest

PRODUCER

PETROCHEMICAL WORKS PITEȘTI
127, Petrochimiștilor Blvd.
Telephone: 976/32049
Telex: 018236
ARGEȘ COUNTY – ROMANIA



romanian carbon black

obtained by up-to-date technological proceedings, in various assortments with low or high structure, used in:

● *synthetic rubber processing industry*

ensuring increased resistance to abrasion, good vulcanization speed and high elasticity modulus for the manufacturing in optimum conditions of all types of tyres and of a various range of technical rubber items and consumer goods:

● *dyestuff industry*

being an excellent pigment with good light and weather fastness.

EXPORTER :

DANUBIANA
ENTERPRISE FOR FOREIGN TRAD
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10 074 DANA
Cables: DANAZ-R
P. O. B.: 3915
BUCHAREST — ROMANIA